



9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
17 a 19 de setembro de 1997
Águas de Lindóia - SP

Volume 1
Trabalhos Científicos

- Catálise em Metais
- Catálise em Óxidos
- Catálise em Sulfetos/HDS
- Catálise Homogênea/Polimerização
- Peneiras Moleculares
- Outros

Volume 2
Sessão de Painéis

- Catálise em Metais
- Catálise Homogênea/Polimerização
- Peneiras Moleculares
- Catálise em Óxidos
- Outros
- Trabalhos de Recentes Resultados de Pesquisa
- Trabalhos de Aplicação Industrial
- Trabalhos Convidados
- Conferências Plenárias



ENTIDADES COLABORADORAS

O Instituto Brasileiro de Petróleo registra um agradecimento especial às empresas e entidades, abaixo relacionadas, que estão colaborando para a realização deste evento

- CBMM - CIA. BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO
- CNPq
- CAPES - COORD. DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE ENSINO SUPERIOR
- DEGUSSA
- FAPESP - FUNDAÇÃO APOIO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO
- FINEP - FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS
- OPP PETROQUÍMICA S.A.
- OXITENO S/A
- PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO S/A
- UFSCar - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CONGRESSO Brasileiro de Catálise, 9, Águas de Lindóia, 1997.

Anais. Rio de Janeiro, IBP/CAT, 1997

2v. ilust.

Conteúdo. - v.1. Trabalhos Científicos. - Catálise em metais. - Catálise em óxidos. - Catálise em sulfetos/HDS. - Catálise homogênea/polimerização. - Peneiras moleculares. - Outros. - v.2. Sessão de painéis. - Catálise em metais. - Catálise homogênea/polimerização. - Peneiras moleculares. - Catálise em óxidos. - Outros. - Trabalhos de Recentes Resultados de Pesquisa. - Trabalhos Aplicação Industrial. - Trabalhos Convidados. - Conferências Plenárias.

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

C.D.D. 541.395



COMISSÃO DE CATÁLISE

- Martin Schmal - Coordenador - COPPE/UFRJ
- Yiu Lau Lam - Vice-coordenador - CENPES/PETROBRAS
- Adriano Lisboa Monteiro - IQ/UFRGS
- Antonio Souza de Araújo - UFRN
- Arnaldo da Costa Faro Jr. - IQ/UFRJ
- Carla Pereira Imbroisi - IBP
- Dilson Cardoso - UFSCar
- Jaime S. Boaventura - POLIBRASIL
- João Guilherme Rocha Poço - IPT
- José Luiz Zottin - CENPES/PETROBRAS
- Josemar F. de Moraes - RHODIA
- Kenji Takemoto - DEGUSSA
- Leonardo Nogueira - IQ/UFRJ
- Leticia Suñe - UFBA
- Lidia Chaloub Dieguez - COPPE/UFRJ
- Maria Madalena de Camargo Forte - OPP
- Nilson José Barrichello - Consultor
- Paulo Gustavo Pries de Oliveira - INT
- Regina Buffon - IQ/UNICAMP
- Roberto Fernando de Souza - IQ/UFRGS
- Ruth Leibsohn Martins - COPPE/UFRJ
- Valéria P. Vicentini - OXITENO



COMISSÃO EXECUTIVA

- Dilson Cardoso (Presidente) - DEQ/UFSCar
- Ana Maria Guedes - IBP
- Douglas Wagner Franco - IQSC/USP
- Ernesto A. Urquieta-González - DEQ/UFSCar
- Gilberto Marques da Cruz - FAENQUIL
- João Batista Baumgartner - DEQ/UFSCar
- José Mansur Assaf - DEQ/UFSCar
- Josemar F. de Moraes - RHODIA (Paulínia)
- Kenji Takemoto - DEGUSSA
- Luis A. Magalhães Pontes - DEQ/UFBA
- Luiz Fernando de Moura - DEQ/UFSCar
- Maria Madalena de C. Forte - OPP
- Regina Buffon - IQ/UNICAMP
- Yiu Lau Lam - CENPES/PETROBRAS

COMISSÃO CIENTÍFICA

- Gilberto M. da Cruz (Presidente) - FAENQUIL
- Antonio José Gomez Cobo - FEQ/UNICAMP
- Elizabete Jordão - FEQ/UNICAMP
- Gustavo P. Valença - FEQ/UNICAMP
- José Maria Correa Bueno - DEQ/UFSCar
- Regina Buffon - IQ/UNICAMP
- Reinaldo Giudici - DEQ/EPUSP
- Ulf F. Schuchardt - IQ/UNICAMP



9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Volume 2

Sessão de Painéis

CATÁLISE EM METAIS

	Pág.
P-008. Síntese e Avaliação Catalítica de um Carbetto Bimetálico de Fe e Mo Ricardo A. Machado Alves, Ruben Rosenthal, S. Ted Oyama, Viviane Schwartz, Martin Schmal e Victor L. S. Teixeira da Silva	001
P-055. Catalizadores Bifuncionales Compuestos en Hidroisomerización Craqueo de n-Octano. Ventajas y Preparación por Deposición Selectiva de Platino Javier Mario Grau, Carlos Román Vera e José Miguel Parera	009
P-056. Textural Properties and Surface Species of W_{0x} - ZrO_2 and Pt/W_{0x} - ZrO_2 N. S. Figoli, S. R. Vaudagna, S. A. Canavese e R. A. Comelli	016
P-060. Identificação de Sítios Ativos em Catalisadores Cobre-Óxidos Semicondutor N através da Caracterização dos Catalisadores Nádia Regina Camargo Fernandes Machado e Martin Schmal	024
P-065. Comportamento de Catalisadores Bimetálicos Ir-Ru/ Al_2O_3 na Decomposição de Hidrazina em Propulsor de Satélite Turibio Gomes Soares Neto, Antônio José Gomez Cobo, José Nivaldo Hinckel e Gilberto Marques da Cruz	032
P-067. Otimização das Propriedades do Óxido Precursor do Carbetto de Tungstênio Ricardo Vieira, José Augusto Jorge Rodrigues e Gilberto Marques da Cruz	039
P-068. Obtenção de Extrudados de Óxido de Níobio com Controle de Volume e Distribuição de Poros Roberta Brayner, Gilberto Marques da Cruz e José Augusto Jorge Rodrigues	046
P-070. Dispersão e Distribuição de Tamanhos das Partículas Metálicas em Catalisadores Pt-Rh/ Al_2O_3 Nelson Mariano da Fonseca, Judith Felcman, Gerald Djega-Mariadassou, Jean Marie Manoli, David dos Santos Cunha e Gilberto Marques da Cruz	053
P-092. Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de <i>Shift</i> de CO Esteban L. Moreno, Marcio Nele e Heloysa M. C. Andrade	061
P-093. Adsorção e Decomposição de NO sobre Cu-ZSM-5 Suzana M. O. Brito, Heloysa M. C. Andrade e Paul Grange	069
P-095. Caracterização do Sistema Co-ZSM-5 por Redução Termoprogramada e FTIR Rosenira Serpa da Cruz e Heloysa Martins Carvalho Andrade	077

P-113. Preparação e Propriedades do Catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-Hexano	085
Vicemário Simões, Arturo Montes R., Dilson Cardoso e Romulo Cardoso	
P-124. Avaliação de Catalisadores a base de Paládio e Alumina Sintetizados por Combustão, na Reação de obtenção de Ácido Acético a partir de Etanol	093
Maria Conceição Greca, Caetano Moraes, Márcio Raymundo Morelli e Ana Maria Segadães	
P-137. Contribuição ao Estudo dos Catalisadores de Reformaço, pela Impregnação de um Segundo Metal e Mistura Física de Óxidos sobre Catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃ e Pt-Re/Al ₂ O ₃	100
Eni Peroni e Luiz Carlos Garla	
P-144. Efeito do Método de Preparação sobre Catalisadores Pt/Nb ₂ O ₅	108
Juliana F. Santos, Fabio B. Passos, Alexandre Eleutério, Donato A. G. Aranda e Martin Schmal	
P-146. Hidrogenación de CO sobre Fe/Zeolita-L. Efecto de la Basicidad y de la Estructura del Soporte	115
S. G. Marchetti, A. M. Alvarez, J. F. Bengoa, M. V. Cagnoli, N. G. Gallegos, R. C. Mercader e A. A. Yeramian	
P-148. Desidrogenação do Cicloexanol em Catalisadores Bimetálicos Rh-Cu Suportados em γ -Al ₂ O ₃	121
Fabiana M. T. Mendes e Martin Schmal	
P-150. Influência do Óxido Metálico nas Propriedades de Adsorção do CO e do NO em Catalisador de Paládio Suportado em Alumina	129
Fábio Bellot Noronha, Donato A. G. Aranda, Robson de Souza Monteiro, Maria Auxiliadora Baldanza, Alberto Pires Ordine e Martin Schmal	
P-157. Estudo da Natureza do Sítio Catalítico de Pd/Al ₂ O ₃	137
Robson de Souza Monteiro, Lídia Chaloub Dieguez e Martin Schmal	
P-164. Efeito do Precursor na Preparação de Pd/ZSM-5 por Troca Iônica	145
Marta C. Amorim de Carvalho, Fabio Barboza Passos, e Martin Schmal	
P-189. Caracterização do Sistema Bimetálico Cu-Co/SiO ₂ - Modelagem das Intensidades de XPS	153
Deborah Vargas Cesar, Carlos André Pérez, Vera M. Martins Salim e Martin Schmal	
P-206. Transformação de Etanol sobre Catalisadores de Três-Vias: O papel do Suporte Altair Marques da Silva, Patrice Marecot e Jacques Barbier	161
P-212. Análise Cinética da Decomposição Catalítica da Hidrazina	169
Jorge Eduardo de Medeiros e Gustavo Paim Valença	

CATÁLISE HOMOGÊNEA/POLIMERIZAÇÃO

P-030. Um Novo Sistema Catalítico para a Formação de Epóxidos Sensíveis: Metiltioxorênio-H ₂ O ₂ /CH ₂ Cl ₂	177
José R. Gregório, Henri Rudler e Bernard Denise	

P-032. <i>sym</i> -Pentacicloexilbiguanidina: Síntese e Atividade Catalítica	185
Cristiane P. M. Xavier, Ricardo Sercheli, Ulf Schuchardt e Rogério M. Vargas	
P-038. Epoxidação de Olefinas Catalisada por Compostos de Molibdênio Imobilizados em Sílicas Funcionalizadas	191
Antonio R. Cestari, Eduardo F. M. Barradas, Claudio Airolti e Regina Buffon	
P-080. Efeito da Relação Al/V na Síntese de EPDM: Modelagem, Simulação e Análise Experimental	197
Mônica Caruchinski Haag, João Henrique Zimnoch dos Santos, Jairton Dupont e Argimiro Resende Secchi	
P-081. Estudo Catalítico da Polimerização Oxidativa em Sistemas Alquílicos Através da Utilização de Óleo de Linhaça	205
Simoni M. Plentz Meneghetti, Michèle Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza e Adriano Lisboa Monteiro	
P-085. Ciclodimerização de Diolefinas Catalisada por Complexo de Ferro em Meio Bifásico	213
Rosane Angélica Ligabue, Roberto Fernando de Souza e Paulo André Souto Mayor Reis	
P-090. Influência da Temperatura na Hidrogenação Catalítica de 1-Hexeno em Meio Bifásico Usando Complexo de Ru (II)	221
Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dullius, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont e Sandra M. Einloft	
P-091. Hidrogenação do NBR por Catálise Bifásica	226
Roberto Fernando de Souza e Lawrence André Muller	
P-101. Reações de Amino Primárias com a 1,2-di- <i>t</i> -Butildiaziridinona, Catalisadas por Cobalto (II): Estudo da Influência do Substituinte da Amina	231
Pedro Faria dos Santos Filho e Melchior A. Momesso	
P-108. Modelagem Matemática e Simulação da Polimerização de Olefinas em Reatores Multi-Estágio através de Balanços Populacionais	239
Jorge Jardim Zacca, Jon A. Debling e W. H. Ray	
P-129. Estudo do Desempenho de Catalisadores Metalocênicos Suportados em Zeólitas para Polimerização de Etileno	247
Maria de Fátima V. Marques, Flávia Resende e Fernanda M.B. Coutinho	
P-174. Oxidação de Monoterpenos Bicíclicos Catalisada por Paládio Utilizando Peróxido de Hidrogênio como Oxidante	255
Vinícius M. S. Ferreira, Patricia A. Robles-Dutenhefner e Elena Gusevskaya	
P-175. Alcoxycarbonilação de Terpenos Catalisada por Sistemas Pd/Sn em Fase Homogênea	263
Elena Gusevskaya, Eduardo Nicolau dos Santos, Adelson de Oliveira Dias, Lilian Lúcia da Rocha e Rodinei Augusti	



PENEIRAS MOLECULARES

P-004. Novas Mesofases Lamelares de Óxidos de Nióbio Fernando Henrique Pescatori Silva, José S. Barone e Heloise de O. Pastore	270
P-005. Desproporcionamento do Etilbenzeno sobre H-ZSM-5 com diferentes Composições e Tamanho de Cristais Nelson D. Velasco, Marina da Silva Machado e Dilson Cardoso	278
P-012. Modelagem do Craqueamento Catalítico de 1,3,5 Triisopropilbenzeno: Influência da Temperatura Henrique Soares Cerqueira, Evaristo Chabaud Biscaia Jr., Maria Letícia Murta Valle, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar e Eledir Vitor Sobrinho	285
P-017. Dinâmica del Vanádio sobre la Zeólita Y: Un estudio por Reflectancia Difusa UV -Vis Carlos Alexander Trujillo, Luis Alfredo Oviedo Aguiar e Uriel Navarro Uribe	291
P-019. Efeito do Vanádio na Desativação de Catalisadores de FCC Rodolfo E. Roncolato e Yiu Lau Lam	299
P-043. Condensação Aldólica do Citral com Acetona sobre Catalisadores Sólidos Caridad Noda Pérez, José Luiz Fontes Monteiro, Gabriela Poly Alt, Ruth Mattos Werneck e Cristiane Assumpção Henriques	306
P-052. Hidroisomerização de Etilbenzeno sobre Catalisadores Bifuncionais à Base de Mordenitas Contendo Diferentes Teores de Platina Lindoval D. Fernandes, Avelino Corma, Agustin Martinez, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar e José Luiz F. Monteiro	313
P-061. Estudo da Troca Dinâmica em Zeólita Natural Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, Fabiano Volpato Alves, Sandro Afonso Pedroza e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado	321
P-102. Desproporcionamento de Tolueno e Etilbenzeno sobre Zeólitas HZSM-48 e HMFI Seletividade a Compostos para-Alquilados Marcelo S. Batista, Efabiano A. Roque Andrade e Ernesto A. Urquieta- González	329
P-103. Craqueamento de <i>n</i> -Heptano sobre Zeólita USY - Efeito da Temperatura de Reação na Atividade e Desativação Ricardo Fernandes dos Santos e Ernesto A. Urquieta-González	337
P-114. Influência do Teor de Silício na Cristalização e Propriedades do SAPO-37 Celene Cavalcanti de Carvalho e Dilson Cardoso	345
P-116. Avaliação da Acidez de Zeólitas Beta com Diferentes Teores de Alumínio por DTP de Amônia Alexandre M. Camiloti, Nelson D. Velasco, Luiz F. Moura, Dilson Cardoso e Sergio L. Jahn	353
P-191. Estudio de la Alquilación de Tolueno con Metanol empleando Zeolitas Intercambiadas J. Sepúlveda, S. Magni, C. Apesteguía e A. Borgna	361



CATÁLISE EM ÓXIDOS

P-199. Estudo das Condições de Tratamento de Catalisadores Zeolíticos com Acetilacetona para Análise por RMN no Estado Sólido Rosana G. G. Marques, Sonia M. C. de Menezes, Eduardo F. Souza-Aguiar e Rosane A. S. San Gil	369
P-028. Metodologia de Caracterização de Catalisadores Cr/SiO ₂ por XPS Alexandre B. Gaspar, Carlos André de C. Perez e Lidia Chaloub Dieguez	376
P-042. Caracterização de Óxidos de Vanádio Suportados em Boemita Aloisio Magela de Aguiar Cruz e Jean Guillaume Eon	384
P-053. A Interação CO ₂ -CeO ₂ e o seu Papel na Reatividade do CeO ₂ Lucia Gorenstin Appel, Paulo Roberto Silva Medeiros, Jean G. Eon e Martin Schmal	392
P-073. Effect of Nature of Silica and P/V Ratio on Silica-Supported VPO Catalysts for the Selective Oxidation of Butane J. M. C. Bueno, G. K. Betheke, M. C. Kung e H. H. Kung	401
P-147. Influência do Nióbio no Caráter Ácido-base e na Estrutura do Catalisador VO _x Suportado em Alumina Gama Maria das Neves Barroso Sathler e Jean Guillaume Eon	409
P-166. Caracterização da Monocamada de Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ - Influência do Método de Preparação Evandro Brum Pereira, Marcelo Maciel Pereira, Yiu Lau Lan e Martin Schmal	415

OUTROS

P-132. Modelagem Matemática de Reator de Membrana para Reforma a Vapor de Metano: Modelo Isotérmico J. M. Assaf, C.D.F. Jesus e E. M. Assaf	423
P-135. Avaliação de Argilas Ácidas como Catalisadores para a Reação de Esterificação do Alcool Benzílico com Ácido Acético Eduardo S. Torres, Renata N. Cardoso, Mônica R. M. P. de Aguiar, Alcides W. S. Guarino, Alcino P. de Aguiar, Lidia C. Dieguez e Rosane A. S. San Gil	431
P-136. Atividade e Seletividade de Catalisadores de Argila Natural Modificada Lindomar Roberto Damasceno da Silva e Luiz Carlos Garla	438

TRABALHOS DE RECENTES RESULTADOS DE PESQUISA

RP-220. Comparação entre o Desempenho do Metanol e do Etanol na Produção de Gasolina Sintética Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, Robson Pablo Sobradie Peguin e Roberta Carolina Pelissari Rizzo	446
---	-----



RP-221. Estudo da Influência do Método de Preparação na Formação do Sítio Ativo em Catalisadores para Reforma do Metanol Ana Claudia Mendes Seixas e Nádia Regina C. Fernandes Machado	447
RP-222. Influência das Condições de Ativação do Catalisador Ga/HZSM5 M. G. F. Rodrigues, P. Magnoux, M. Guisnet e V. R. Choudary	448
RP-223. Utilização de Bases de Lewis como Co-Catalisadores na Polimerização de Propileno por $TiCl_4$ Suportado em Dióxido de Titânio Reduzido Antonio Pedro de Oliveira Filho, Guilherme Stroeh e Ulf Schuchardt	449
RP-224. Estudo da Síntese Hidrotérmica de Aluminofosfato tipo 11 Modificado por Nióbio Antonio O. S. Silva, Jaécio C. Diniz, Antonio S. de Araújo, Regina H. A. Santos e Cláudia C. Silva	450
RP-225. Caracterização da Redutibilidade de Partículas de Níquel sobre a Zeólita KL .. Patrícia do Carmo Borges e M. Isabel Pais da Silva	451
RP-226. Catalisadores de Platina Suportados em Zeólita NaY na Reação de Hidrogenação Seletiva do Benzeno L. A. Mosca Cunha, M. Isabel Pais da Silva e P. G. Pries de Oliveira	452
RP-227. Estudo de Catalisadores a Base de Vanádio e Fósforo e sua Aplicação à Desidrogenação Oxidativa do Propano Elaine Ferreira Torres, Wilma de Araújo Gonzalez e Paulo Gustavo Pries de Oliveira	453
RP-228. Conversão de Metilciclopentano e Neopentano Catalisada por Clusters de Rutênio Encapsulados na Zeólita NaY Clelia M. de P. Marques, Timothy J. McCarthy e Wolfgang M. H. Sachtler	454
RP-229. Influência da Adição de Potássio em Catalisadores Ni/Al_2O_3 Maikel L. Maloney e José Mansur Assaf	455
RP-230. Síntese da VPI-5 com diferentes Direcionadores, Tempos e Temperaturas de Síntese Maristela A. Silva e Dilson Cardoso	456
RP-231. Síntese e Caracterização do MAPO-5 com Diferentes Teores de Magnésio Sarah P. O. Rios e Dilson Cardoso	457
RP-232. Isomerização de Meta-Xileno sobre MAPO-36 e MAPO-5 com Distintos Conteúdos de Magnésio M. da Silva Machado, Dilson Cardoso, J. Pérez-Pariente e E. Sastre	458
RP-233. Carbonilação da Isopropilalilamina Catalisada por Complexos de Ródio em Presença de CO/H_2O Ricardo Gomes da Rosa, José Daniel Ribeiro de Campos e Regina Buffon	459

TRABALHOS APLICAÇÃO INDUSTRIAL

AI-234. Caracterização do Catalisador Pd/C para Determinação das Causas de Desativação Paulo Roberto Nagipe da Silva	460
---	-----



AI-235. Regeneração de um Catalisador do Tipo Pt/Al_2O_3 desde a Escala de Bancada até a Escala Industrial (II) Gian Carlo Gangemi, Roger Frety e Valéria Perfeito Vicentini	461
AI-236. Modelagem e Simulação de Reator de Hidrogenação Seletiva de Acetileno L. G. N. L. Sena, J. F. Padilha e G. C. Le Roux	462
AI-237. Pesquisa e Desenvolvimento de um Novo Catalisador para a Fabricação de Poliálcoois por Hidrogenação sob Pressão de Açúcares ou Xarope de Amido Hidrolisado Evandro B. Pereira, Liliane S. Batista, Adélia B. S. Leão e Martin Schmal	463
AI-238. Caracterização de Catalisadores Automotivos Exaustos por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS Acoplado Arnaldo Alcover Neto, Reinher Neumann, Ronaldo L. C. dos Santos, Fatima M. Z. Zotin, Gilson Bortolon, Sérgio A. M. Fontes e Lúcia G. Appel	464
AI-239. Estudo de Efeitos de Transporte na Reação de Síntese de ETBE em Fase Líquida E. S. Nóbrega, O. L. Alsina, J. F. Padilha, E. B. Quadro e J. G. A. Pacheco	465

TRABALHOS CONVIDADOS

. Caracterização de Catalisadores por EPR Antonio Salvio Mangrich	466
. The Preparation of Supported Catalysts by the Sol-Gel Method Richard D. Gonzalez	478
. Hidroisomerizacion e Hidrocrackeo de n-Alcanos Arturo Montes	487

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

. Reduction of NO_x in an Oxidizing Atmosphere with Hydrocarbons Harold H. Kung e Mayfair C. Kung	498
. Chemistry of Silica Supported Transition Metal Hydrides $(Si-O)_xM-H$, $M=Ti, Zr, Hf, Ta, Cr, W$. Application in Catalysis: Low Temperature Hydrogenolysis of Alkanes, Metathesis of Alkanes, and Ethylene and Propylene Polymerization and Depolymerization J.-M. Basset <small>Não</small>	509
. Binding and Activation of Olefins by Metallocene Catalysts. Models for the Elusive $Cp_2Zr(R)(olefin)^+$ Cations Zhe Wu, Chul Woo Lee e Richard F. Jordan <small>Não</small>	510
. Zeolite Beta, a Versatile Catalyst in Organic Reactions H. van Bekkum, P. J. Kunkeler e J. C. van der Waal	517
. Transformações Oxidativas de Compostos Orgânicos Catalisadas por Peneiras Moleculares Redox Ulf Schuchardt, Martin Wallau e Wagner A. Carvalho	520
. Infrared Studies of Active Sites and Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis Jean-Claude Lavalley, Sophie Jolly, Frédéric Thibault-Starzyk e Jacques Saussey	532

Síntese e Avaliação Catalítica de um Carbeto Bimetálico de Fe e Mo.

Ricardo A. Machado Alves¹
 Ruben Rosenthal²
 Viviane Schwartz³
 S. Ted Oyama⁴
 Martin Schmal⁵
 Victor L. S. Teixeira da Silva⁶

RESUMO

Através do método de carburação à temperatura programada, estudou-se a carburação de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ obtido por reação do estado sólido entre MoO_3 e Fe_2O_3 , empregando uma mistura 20%(v/v) CH_4 / H_2 e 923 K como temperatura final de síntese. A reação de carburação do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ é, conforme observado por microscopia eletrônica de varredura, um processo pseudomórfico que, nas condições empregadas, conduziu à formação de um oxicarbeto de ferro e molibdênio. O oxicarbeto de ferro e molibdênio apresentou um desempenho catalítico inferior ao observado para um catalisador comercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ na reação de hidrotratamento de uma carga contendo compostos nitrogenados e sulfurados. O fraco desempenho catalítico é atribuído a uma sulfetação superficial do oxicarbeto já que, quando os compostos sulfurados foram removidos da carga, a atividade de HDN aumentou quatro vezes.

ABSTRACT

The carburization of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ synthesized by solid-state reaction between MoO_3 and Fe_2O_3 was studied using the temperature-programmed carburization method employing a 20%(v/v) CH_4 / H_2 mixture and 923 K as final synthesis temperature. As seen by scanning electronic microscopy, the carburization of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ is a pseudomorphic process which leads to the formation of an iron-molybdenum oxycarbide. This oxycarbide presented, when compared to a commercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, a weak catalytic performance for the hydrotreating of a feed containing sulfur and nitrogen compounds. Since when the sulfur compounds were removed from the feed the HDN catalytic activity of the oxycarbide improved four times, the weak catalytic performance is attributed to a surface sulfiding due to the H_2S formed during HDS.

¹ Físico, Aluno de Mestrado, UENF

² Engenheiro Metalúrgico, Ph.D., Professor, Laboratório de Material Avançados, UENF

³ Engenheira Química, M.Sc., Aluna de Ph.D., Virginia Polytechnic Institute and State University

⁴ Engenheiro Químico, Ph.D., Professor, Virginia Polytechnic Institute and State University

⁵ Engenheiro Químico, D. Ing., Professor, NUCAT / PEQ / COPPE / UFRJ e EQ / UFRJ

⁶ Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador do NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, atualmente no IME

INTRODUÇÃO

O primeiro relato da atividade catalítica de um carbeto de metal de transição data de 1970 quando Müller e Gault¹ observaram que um filme de tungstênio apresentava, após um período de indução, um padrão de atividade incomum na reação de isomerização de 1,1,3-trimetil-ciclopentano. O fato do tungstênio metálico ser inativo frente às reações de isomerização envolvendo hidrocarbonetos, levou os autores a sugerirem a formação, após o período de indução, de uma fase de carbeto de tungstênio (WC) que seria a responsável pela atividade observada. Com efeito, em 1973, Levy e Boudart² empregaram WC como catalisador na reação de isomerização do neo-pentano a isopentano, reação bem conhecida na literatura e somente catalisada por irídio e platina, e observaram que o mesmo era bastante ativo. O fato de WC assumir um comportamento semelhante aos catalisadores à base de Pt e Ir foi objeto de diversas especulações e discussões e sugeriu a possibilidade de se trocar, em reações de interesse industrial, os raros e caros materiais do grupo da Pt, por carbeto de metais de transição.

Até 1981 a produção de carbeto de metais de transição era feita basicamente através de métodos metalúrgicos, os quais conduziam à obtenção de compostos com baixa área específica (S_g) e, portanto, com uso limitado em catálise. A aplicação da metodologia de Carburização com Programação de Temperatura (TPC)³ à síntese de carbeto e nitreto de molibdênio possibilitou a sua obtenção com áreas específicas na faixa 50 - 200 m²g⁻¹. Desde então, carbeto de metais de transição têm sido estudados como catalisadores em potencial para uma série de reações tais como a síntese de amônia, hidrogenação, metanação, isomerização e hidrotratamento⁴.

Resultados recentes da literatura^{5,6} mostram que a associação de um segundo metal de transição (no caso o nióbio) ao molibdênio conduz, após a carburização, à formação de carbeto bimetalico que apresentam desempenhos catalíticos, em reações de HDT, bem superiores aos observados para os carbeto monometálicos e, em certos casos, desempenhos superiores aos catalisadores tradicionais de HDT.

Em função desses resultados, o principal objetivo deste trabalho foi o de sintetizar e avaliar cataliticamente em uma reação de hidrotratamento um carbeto bimetalico do tipo FeMoC, de modo a verificar, em semelhança ao que acontece para o carbeto NbMoC^{5,6}, se a associação do ferro ao molibdênio conduz à formação de um composto com atividade catalítica superior à do carbeto de molibdênio.

EXPERIMENTAL

Materiais

Os gases utilizados foram He, N₂, CO, 0,5% (v/v) O₂ - He, CH₄ e H₂, todos eles fornecidos pela Linde e com um grau de pureza UHP. Todos os gases, exceto a mistura O₂ - He, foram passados por purificadores/removedores de O₂ e H₂O anteriormente ao seu uso. Na síntese do óxido misto de molibdênio e ferro empregaram-se como precursores os óxidos monometálicos MoO₃ (Johnson Matthey, 99,95%) e Fe₂O₃ (Johnson Matthey, > 99,9%). Os óxidos foram empregados conforme fornecidos pelo fabricante.

Síntese do óxido misto

A síntese do óxido misto de Mo e Fe foi feita por reação do estado sólido entre MoO₃ e Fe₂O₃ e consistiu, sucintamente, em misturar em gral de ágata as massas necessárias de modo a se obter uma mistura física com razão atômica Mo/(Mo+Fe) = 0,6 (3,6508 g de MoO₃ e 1,3492 g de Fe₂O₃). Para facilitar a homogeneização dos óxidos foram adicionadas gotas de etanol em volume necessário para transformar a mistura numa pasta. Em seguida, através de prensagem da pasta, foram feitas pastilhas de 2,5 g e

com 1,5 cm de diâmetro. As pastilhas foram então acondicionadas em cadinho de porcelana, o qual foi colocado em uma mufla que tinha a sua temperatura elevada a uma taxa de 10 K min⁻¹ desde a ambiente até 1023 K. Estudos preliminares⁷ mostraram que o tempo mínimo que o sistema deve permanecer a 1023 K para que haja a formação do óxido misto é de 6 horas.

Carburização

A carburização dos óxidos monometálicos ou do óxido misto foi efetuada através da técnica de Carburização à Temperatura Programada (TPC)³. A técnica consiste, sucintamente, em promover a passagem de uma mistura carburante 20% (v/v) CH₄-H₂ (1000 mL min⁻¹) pelo reator onde previamente foi depositada uma massa de 0,5 g do sólido a sofrer transformação, enquanto que a temperatura é elevada linearmente a uma taxa de 10 K min⁻¹ desde a ambiente até 923 K. Atingida a temperatura final de síntese a mesma era mantida constante por um período de 0,5 h. O gás de admissão ao reator era então trocado da mistura 20%(v/v) CH₄-H₂ para fluxo de He puro (200 mL min⁻¹) e o reator era, por retirada do forno, rapidamente resfriado até à temperatura ambiente. Pelo fato de carbeto de metais de transição apresentarem uma natureza pirofórica, uma vez terminada a síntese o material era passivado com a mistura 0.5%(v/v) O₂-He (3h g⁻¹ 45 mL min⁻¹).

Caracterização

Imediatamente após a síntese e anteriormente à etapa de passivação, os materiais obtidos tiveram a sua superfície caracterizada por quimissorção irreversível de CO à temperatura ambiente e fisissorção de N₂ à temperatura do N₂ líquido. Descrições detalhadas desses procedimentos podem ser encontrados em Teixeira da Silva et al.⁸

Após a passivação as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de DRX objetivaram determinar a estrutura cristalina dos materiais carburados e foram efetuadas empregando-se um difratômetro Siemens (modelo D500) utilizando radiação Cu K_α monocromatizada e operado a 40 kV e 30 mA. As análises de MEV tiveram por objetivo investigar a morfologia externa dos precursores e produtos obtidos. Uma descrição detalhada dos procedimentos experimentais de DRX e MEV pode ser obtida em Teixeira da Silva et al.⁹

Teste Catalítico

Como teste de avaliação catalítica foi empregada a reação de hidrotratamento de uma carga líquida contendo 300 ppm de compostos sulfurados (dibenzotiofeno), 2 000 ppm de compostos nitrogenados (quinolina), 500 ppm de compostos oxigenados (benzofurano) e 20% (p/p) de compostos aromáticos (tetralina) à temperatura de 643 K e pressão de 3,0 MPa¹⁰. Anteriormente ao teste catalítico os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos a 753 K / 2,0 h sob fluxo de H₂ puro de forma a remover a monocamada de oxigênio formada durante a passivação. As massas de cada um dos catalisadores utilizados na reação foram escolhidas de tal modo a que após o tratamento térmico sob fluxo de H₂ puro houvesse o mesmo valor de quimissorção de CO (90 μmoles g⁻¹). O catalisador comercial CoMo/Al₂O₃ (Akzo, Kentfine 752) foi, anteriormente ao teste catalítico, sulfetado com uma mistura 10%(v/v) H₂S/H₂ a 753 K / 2,0 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X do MoO_3 , Fe_2O_3 e do composto obtido por reação do estado sólido a 1023 K/6 h entre esses dois óxidos. Da Figura 1-B observa-se que o composto formado não apresenta nenhuma das linhas de difração características dos óxidos precursores, o que indica que uma nova fase cristalina foi formada. Esse composto apresentou uma área BET de $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e as suas difrações são coincidentes com as apresentadas na ficha de raios-X 20-526 $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]$ ¹¹. O fato do composto formado na reação do estado sólido da mistura física $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ser o molibdato de ferro não chega a ser surpreendente já que, em ambos os casos, a razão atômica $\text{Mo}/\text{Mo}+\text{Fe}$ é igual a 0,6.

Figura 1 - Difratogramas de raios-X de MoO_3 (A), composto obtido por reação do estado sólido (B) e Fe_2O_3 (C).

As micrografias obtidas por MEV mostram que os óxidos de partida apresentam morfologias bem diferentes: enquanto que o MoO_3 (Figura 2) é constituído por partículas de tamanho variável, muitas delas de formato hexagonal, as do Fe_2O_3 (Figura 3) aparecem como um aglo-



Figura 2 - Micrografia de MEV do MoO_3 .



Figura 3 - Micrografia de MEV do Fe_2O_3 .

merado de pequenos esferóides. Já, as partículas do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Figura 4) possuem uma morfologia semelhante à do MoO_3 , com a diferença de que há um arredondamento dos cantos e bordas.

Os óxidos de molibdênio, ferro e o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ foram carburados a 923 K / 0,5 h e os produtos obtidos tiveram os valores de S_g e de quimissorção de CO medidos imediatamente após a síntese (antes da etapa de passivação) sendo, os resultados obtidos, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Área específica e Quimissorção de CO dos Produtos Obtidos por Carburacão do MoO_3 , Fe_2O_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Precursor	$S_g(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	CO ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
MoO_3	61	137
Fe_2O_3	0,8	0
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	18	113

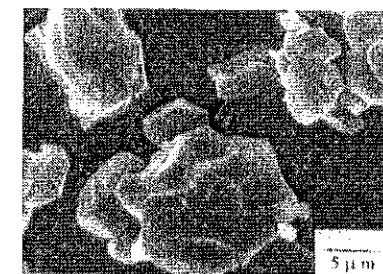


Figura 4 - Micrografia de MEV do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

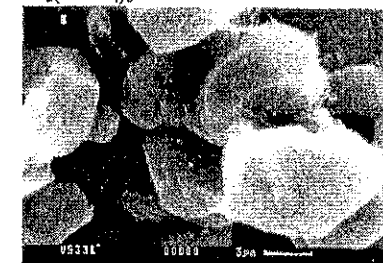


Figura 5 - Micrografia de MEV do produto obtido por carburacão do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Apesar das condições de carburacão terem sido as mesmas para os três óxidos empregados, a Tabela 1 mostra que as áreas específicas e valores de quimissorção de CO dos produtos obtidos são completamente diferentes. Apesar de na carburacão do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a área específica variar de 1800%, o valor de $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ obtido é pequeno quando comparado com o do produto obtido na carburacão do MoO_3 . Esse aumento de área específica está associado ao surgimento de estruturas mais porosas pois, conforme se pode observar na fotografia de MEV (Figura 5), após a carburacão do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as partículas passam a apresentar uma aparência "esponjosa". Além disso, a Figura 5 mostra que no processo de carburacão a morfologia do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ é preservada podendo, portanto, classificar-se a transformação como sendo pseudomórfica¹².

Desde que a área específica de carbeto de metais de transição sintetizados por TPC é, dependendo da temperatura final de síntese, tão maior quanto menor for a taxa de aquecimento⁴, foi feito um experimento onde a taxa de aquecimento foi reduzida de 10 para $2,5 \text{ K min}^{-1}$, mantendo-se as demais condições constantes. Apesar da diminuição da taxa, a área específica do composto obtido não foi alterada, i.e., foi igual a $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, indicando que a carburacão do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ou é insensível a variações na taxa de aquecimento ou que a temperatura final é, neste caso específico, o fator determinante do valor de área específica.

Os produtos resultantes da carburacão do MoO_3 (Figura 6-A) e Fe_2O_3 (6-B) foram identificados por difração de raios-X como sendo $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (31-871)¹¹ e FeO (12-028)¹¹, respectivamente. A não obtenção de carbeto de ferro ($\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$, $\epsilon'\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ou Fe_7C_3) na síntese que empregou o Fe_2O_3 como precursor era um fato esperado, já que tal composto só pode ser obtido, por TPC, em temperaturas iguais ou superiores a 1220 K.¹³

Já o difratograma do produto obtido por carburacão do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (6-C) parece, à primeira vista, ser constituído por uma combinação das difrações do $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ e FeO . Entretanto, os máximos de difração desse composto estão localizados em ângulos diferentes dos associados ao $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ e FeO , indicando que o processo de carburacão conduziu à formação, não de uma mistura física $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{FeO}$, mas sim de um novo

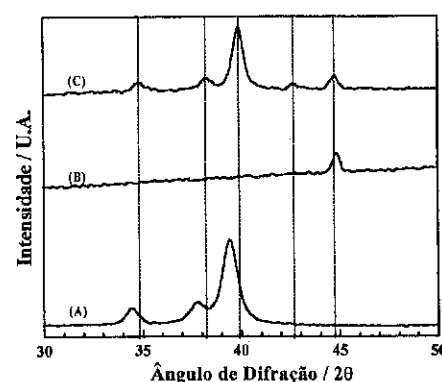


Figura 6 - Difrátogramas de raios-X dos compostos obtidos por carburização de MoO_3 (A), Fe_2O_3 (B) e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (C). (As linhas pontilhadas correspondem aos máximos da curva C).

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ é semelhante à do MoO_3 e a sua transformação em Fe-Mo-C é um processo pseudomórfico. Volpe e Boudart¹² observaram que a transformação $\text{MoO}_3 \rightarrow \alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ não é um processo pseudomórfico, já que as partículas de formato hexagonal do MoO_3 são transformadas em esferas "esponjosas". Desde que na microscopia eletrônica não se observou a presença das esferas "esponjosas" de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, a sua presença pode ser definitivamente descartada.

De modo a determinar se o composto Fe-Mo-C é um carbeto bimetalico de ferro

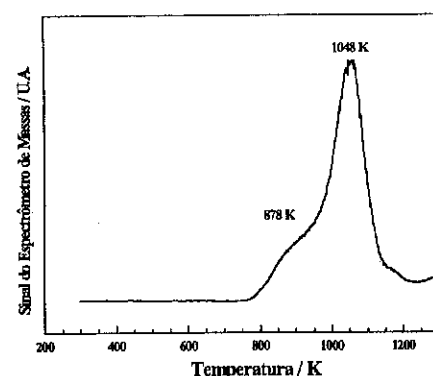


Figura 7 - Perfil de formação de CO durante aquecimento sob fluxo de He do Fe-Mo-C .

composto. Além disso, a difração localizada em $42,7^\circ$ não está presente nos difratogramas do FeO e $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, confirmando que a carburização do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ conduziu à formação de um novo composto onde os átomos de molibdênio, ferro e carbono formam uma única fase cristalina e não fases separadas, i.e., Fe-Mo-C . Essa nova fase apresenta uma estrutura cristalina semelhante à do $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, i.e., hexagonal empacotada onde, em certas posições há a substituição de átomos de molibdênio por átomos de ferro.

A confirmação de que o produto obtido a partir do molibdato de ferro não é uma mistura física de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C/FeO}$ é obtida quando se analisa a fotografia de MEV apresentada na Figura 5. Conforme visto, a morfologia do

produto adicional foi efetuado e consistiu em submete-lo, imediatamente após a síntese, a uma programação de temperatura sob fluxo de He desde a temperatura ambiente até 1273 K, a uma taxa de 20 K min^{-1} . A Figura 7 apresenta o sinal correspondente à massa 28 (CO) que foi monitorado por espectrometria quadrupolar em linha durante o experimento. A Figura mostra que na região de altas temperaturas há a evolução de um pico de formação de CO. Desde que nenhum CO foi adsorvido anteriormente à etapa de aquecimento com He, a única hipótese que pode explicar o pico

observado na Figura 7 é a de que parte do carbono carbídico, i.e., o carbono da rede cristalina e quimicamente ligado aos metais, reaja com oxigênio ainda presente segundo $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$. Ora, se o composto obtido após a carburização do molibdato ainda apresenta oxigênio mássico, então o mesmo é melhor definido como sendo um **oxicarbeto de ferro e molibdênio** ao invés de um carbeto bimetalico.

O oxicarbeto teve a sua atividade catalítica avaliada e comparada à do catalisador comercial $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ e à do $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ nas reações de hidredesnitrogenação (HDN) da quinolina e hidrodesulfurização (HDS) do dibenzotiofeno sendo, os resultados obtidos no estado estacionário, apresentados na Figura 8. A

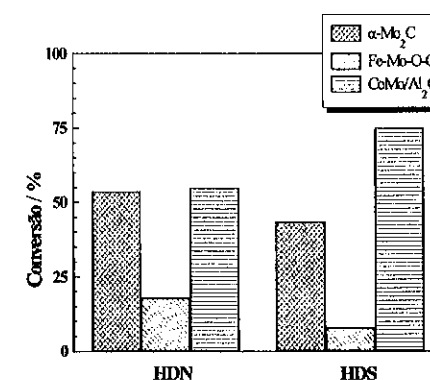


Figura 8 - Comparação das conversões de HDN e HDS para $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ e oxicarbeto de Fe e Mo a 643 K e 3,0 MPa.

Já na reação de HDN as conversões do catalisador comercial e do $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ são semelhantes, apresentando o oxicarbeto de ferro e molibdênio um fraco desempenho. Recentemente, ao estudar uma série de carbeto, nitreto e oxinitreto de metais de transição, Ramanathan¹⁴ observou que os mais ativos em reações de HDT eram os que apresentavam, após síntese, os valores mais elevados de quimissorção de CO. Assim, o resultado de atividade catalítica apresentado pelo oxicarbeto de ferro e molibdênio causa surpresa já que, pelo fato da sua quimissorção de CO *in situ* ($113 \mu\text{moles g}^{-1}$) ser próxima à do $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ ($137 \mu\text{moles g}^{-1}$), esperar-se-ia que as atividades fossem próximas.

Desde que os resultados de quimissorção de CO referidos no parágrafo anterior foram obtidos *in situ*, poder-se-ia especular que os mesmos não fossem iguais após os procedimentos de passivação e regeneração. Com efeito, é um fato conhecido que após a reativação com H_2 de carbeto passivados, o valor de quimissorção de CO obtido é inferior ao medido *in situ*. Com efeito, o $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ e o oxicarbeto empregados no presente estudo apresentaram, após tratamento sob fluxo de H_2 a 753 K / 2 h valores de quimissorção de CO iguais a 90 e $50 \mu\text{moles g}^{-1}$, respectivamente. Assim, a superioridade do carbeto de molibdênio em relação ao oxicarbeto poderia ser explicada em termos do seu maior valor de quimissorção de CO após a reativação com H_2 puro, fazendo com que o oxicarbeto não seja um catalisador interessante para as reações de HDN e HDS.

Num outro experimento, o oxicarbeto de ferro e molibdênio foi empregado como catalisador na reação de HDN de uma carga contendo somente 500 ppm de quinolina, sendo as condições de pressão e temperatura idênticas às anteriores. No estado estacionário, o oxicarbeto de ferro e molibdênio apresentou uma conversão de HDN da quinolina de 72%.

O fato do oxicarbeto ter apresentado uma conversão de HDN da quinolina quatro vezes maior do que a observada quando compostos sulfurados estavam presentes na carga reacional levanta, de imediato, a hipótese de que o material seja sensível ao enxofre.

fre. Assim, o que se pode supor é que o H_2S , gerado durante o hidrotratamento da carga modelo contendo dibenzotiofeno, promovia uma sulfetação do oxycarbeto de ferro e molibdênio e, o composto assim gerado, apresenta um fraco desempenho para HDN e HDS. Entretanto, o difratograma de raios-X do oxycarbeto de ferro e molibdênio usado no hidrotratamento da carga modelo contendo dibenzotiofeno é, após a reação, idêntico ao obtido para o material passivado, indicando que se ocorre a sulfetação do material durante a reação, a mesma é superficial e não mássica.

CONCLUSÕES

A carburação a 923 K / 0,5 h de $Fe_2(MoO_4)_3$ obtido por reação do estado sólido entre MoO_3 e Fe_2O_3 é um processo pseudomórfico e conduz à obtenção de um oxycarbeto de ferro e molibdênio com estrutura cristalina semelhante à do $\alpha-Mo_2C$, i.e., hexagonal empacotada (hcp). O oxycarbeto de ferro e molibdênio é sensível ao enxofre já que, na presença de compostos sulfurados, apresenta um fraco desempenho catalítico para as reações de HDN da quinolina e HDS do dibenzotiofeno. O fraco desempenho observado na presença de enxofre está relacionado a uma possível sulfetação superficial já que, na ausência de compostos sulfurados, o oxycarbeto apresenta um bom desempenho na reação de HDN da quinolina.

BIBLIOGRAFIA

1. Müller, J. M. e Gault, F. G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, Vol.2, 146
2. Levy, R.B. e Boudart, M., *Science*, 1973, Vol.181, 547
3. Oyama, S.T., Ph.D. Dissertation Thesis, Stanford University, 1981.
4. Oyama, S. T., *Catalysis Today*, 1992, Vol.15, 179.
5. Teixeira da Silva, V. L. S., Ramanathan, S., Schmal, M. e Oyama, S. T. em *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1995, Vol. 1, p.420.
6. Dhandapani, B., Ramanathan, S., Yu, C. C. e Oyama, S.T., *J. Phys. Chem.*, na prensa.
7. Machado, R. A., Rosenthal, R. e Teixeira da Silva, V. L. S., *Resultados não publicados*.
8. Teixeira da Silva, V. L. S., Ko, E. L., Schmal, M. e Oyama, S. T., *Chem. Mat.*, 1995, Vol.7, 179.
9. Teixeira da Silva, V. L. S., Schmal, M. e Oyama, S. T., *J. Solid-State Chem.*, 1996, Vol.123, 162.
10. Ramanathan, S., Teixeira da Silva, V. L.S. e Oyama, S. T., in *Proceedings of the Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysts - 208th ACS National Meeting*, 1994, Vol39-4, 618.
11. Powder Diffraction Data File 20-256, Inorganic Phases, JCPDS International Center for Diffraction Data, Swathmore, PA, 1992.
12. Volpe, L. e Boudart, M., *J. Solid State Chem.*, 1985, Vol. 145, 335.
13. Oyama, S.T., Schlatter, J. C., Metcalfe III, J. E. e Lambert Jr., J. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27-9, 1988, 1648.
14. Ramanathan, S., Ph.D. Dissertation Thesis, Clarkson University, 1995.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Catalizadores Bifuncionales Compuestos en Hidroisomerización Craqueo de n-Octano. Ventajas y Preparación por Deposición Selectiva de Platino

Javier Mario Grau¹
Carlos Román Vera¹
José Miguel Parera¹

RESUMEN

Se analizan las ventajas en selectividad y estabilidad de un catalizador bifuncional compuesto de $Pt/(Al_2O_3+H-MOR)$ frente al bifuncional simple de metal soportado, $Pt/H-MOR$, en hidroisomerización-craqueo de n-octano para obtención de isobutano. Se detalla un método de preparación del catalizador compuesto por deposición selectiva de precursores de Pt, en función del pH de la solución de intercambio, basado en los diferentes puntos isoeléctricos de los componentes del soporte híbrido.

ABSTRACT

Advantages in selectivity and stability of a composite bifunctional catalyst of $Pt/(Al_2O_3+H-MOR)$ with respect to the single bifunctional catalyst of metal supported, $Pt/H-MOR$, used in hydroisomerization-cracking of n-octane for isobutane obtention are analyzed. The method for the preparation of the composite catalyst by selective deposition of Pt precursor as a function of the pH of the exchange solution, due to the different isoelectric points of the component of the hybrid support is detailed.

INTRODUCCION

Una alternativa para cubrir la demanda de isobutano, producto usado como materia prima para MTBE (elevador de octano aditivo de gasolina reformulada, de producción creciente en el mundo [1]), es la hidroisomerización-craqueo de parafinas superiores. Esta reacción se realiza sobre H-MOR, zeolita ácida de estructura microporosa que además produce la polimerización de intermediarios olefinicos que desactivan los sitios de reacción y obstruyen poros por bloqueo o taponamiento [2,3].

El agregado de Pt al soporte microporoso mejora la estabilidad y la selectividad del catalizador ácido [4,5], no obstante en reacción parte de los sitios metálicos van quedando aislados por el bloqueo de poros que continúa a menor velocidad y se acelera cuando la acción hidrogenante del metal empieza a disminuir. Si el Pt se deposita sobre un soporte macroporoso y se mezcla con H-MOR es posible mejorar la estabilidad [6,7].

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica -INCAPE- (FIQ-UNL, CONICET)

En este catalizador, compuesto por dos soportes diferentes, uno ácido microporoso reactivo para la reacción deseada, y otro neutro macroporoso soporte de la función hidrogenante, la posibilidad de anulación de sitios metálicos disminuye y el Pt continúa hidrogenando precursores del coque y mantiene más tiempo activos los sitios ácidos evitando la deposición de carbón. Por ello la porosidad del soporte activo y la ubicación del metal es fundamental en el catalizador compuesto y es la causa del mejoramiento de estabilidad [8,9].

En este trabajo se remarca el rendimiento del catalizador híbrido, "composite", frente al simple y se describen dos métodos alternativos de preparación: (i) "composite de Pt pre-soportado" y (ii) "composite de Pt post-soportado". Se analizan las ventajas de ambos métodos y la reactividad de los catalizadores obtenidos.

EXPERIMENTAL

Determinación del punto de carga cero (ZPC)

Previo a la adsorción del precursor metálico se determinó la polarizabilidad superficial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y H-MOR, midiendo la carga superficial en función de pH para cada material. La muestra fue suspendida en una solución de KNO_3 1 M y titulada con KOH o HNO_3 de modo de variar el pH en un rango entre 2 y 11. La cantidad de solución adicionada en relación a un blanco (titulación de la misma solución sin muestra) a cada pH es proporcional a la cantidad de grupos superficiales ionizados sobre el soporte, [10]. El valor de ZPC es igual al pH para el cual la carga superficial del soporte es cero.

Preparación de catalizadores

Como soporte simple fue usada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al, CK300 de Ketjen) y H-MOR (HM, Zeolon 900H de Norton, relación Si/Al=7). Ambos se calcinaron en aire, 4 h a 673 K. Con ellos se prepararon: catalizadores bifuncionales simples, por adsorción de Pt sobre cada material (Pt/Al y Pt/HM) y dos catalizadores bifuncionales compuestos, (i) con metal pre-soportado, depositando Pt sobre uno de los óxidos, antes de mezclarlos y compactarlos ((Pt/Al+HM) y (Al+Pt/HM)) y (ii) con metal post-soportado, depositando Pt selectivamente en uno u otro óxido sobre un soporte mezcla compactado (Al+HM)^C.

Tanto los catalizadores compuestos de metal pre-soportados como el soporte híbrido compactado se prepararon mezclando ambos óxidos en polvo (150-200 mesh) (con o sin Pt) en relación másica 1:1, agitando 30 min, comprimiendo (6 ton/cm²) en tabletas sin ligante y moliendo a 35-80 mesh.

La adsorción selectiva se realizó por intercambio iónico competitivo usando soluciones de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ con relación molar 1/250, para obtener una buena distribución del Pt en la zeolita, según [11], o soluciones de $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{HCl}$ con relación molar 1/36, para obtener una buena distribución de Pt sobre la alúmina, según [12]. En ambos casos la concentración del precursor metálico fue la adecuada para depositar un 0,35 % en peso de Pt sobre uno de los componentes del soporte compuesto. La adsorción del precursor se realizó polarizando cada óxido a pH adecuado para aumentar o minimizar su capacidad de adsorción, de acuerdo a las curvas de polarización y valores de ZPC de cada material, a una temperatura de 298 K, durante 24 h. Luego el sólido fue filtrado, secado y calcinado en O_2 (300 ml/g.h) 6h a 623 K.

Para poder cuantificar el Pt depositado en cada óxido después de la adsorción selectiva de metal en catalizadores compuestos con metal post-soportado se prepararon muestras adicionales, en iguales condiciones de adsorción (solución de precursor metálico y pH), sobre soporte mezcla no compactado, con diferente granulometría (35-80 mesh y pellets de 1/16") permutando el tamaño de grano para no introducir otra variable, $(\text{Al}+\text{HM})^{NC}_A$ y $(\text{Al}+\text{HM})^{NC}_B$. El % Pt sobre cada óxido del soporte mezcla compactado se supuso igual al del soporte mezcla no compactado. Después de la adición controlada de Pt, cada óxido fue separado y medido el %Pt adsorbido por fotolorimetría con Cl_2Sn . Con ello se calcula la selectividad en adsorción metálica sobre el óxido, $S_{ad\text{ Pt}/\text{Al}}$ y $S_{ad\text{ Pt}/\text{HM}}$, definida como %Pt adsorbido sobre el óxido/ %Pt total adsorbido.

La Tabla 1 resume el procedimiento y agrupa a los catalizadores obtenidos por el método de metal post-soportado, en ambas condiciones de intercambio.

Tabla 1. Catalizadores obtenidos por adsorción selectiva de diferentes precursores de Pt.

Catalizador	Soporte	Precursor	pH	Oxido polarizado
Pt/Al	Al	CIP	2.4	Al, máx. capacidad adsorción aniónica.
Pt/(Al+HM) ^C ₁	(Al+HM) ^C	CIP	2.4	Al, máx. capacidad adsorción aniónica
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{1,A}	(Al+HM) ^{NC} _A	CIP	2.4	Al, máx. capacidad adsorción aniónica
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{1,B}	(Al+HM) ^{NC} _B	CIP	2.4	Al, máx. capacidad adsorción aniónica
Pt/HM	HM	TAP	7.8	HM, máx. capacidad adsorción aniónica
Pt/(Al+HM) ^C ₂	(Al+HM) ^C	TAP	7.8	HM, máx. capacidad adsorción catiónica
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{2,A}	(Al+HM) ^{NC} _A	TAP	7.8	HM, máx. capacidad adsorción catiónica
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{2,B}	(Al+HM) ^{NC} _B	TAP	7.8	HM, máx. capacidad adsorción catiónica

Condiciones de adsorción: (1) cloroplatinato (-II)= CIP= PtCl_6^{2-} , a pH=2.4; (2) tetraamin platino (+II)= TAP= $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, a pH=7.8. Arreglo de partículas: (A) 35-80 mesh+pellets 1/16"; (B) pellets 1/16" + 35-80 mesh. Estado de la mezcla: (C) compactada; (NC) no compactado.

Equipo de reacción y análisis de reactividad

La reactividad y la estabilidad fueron medidas a catalizadores con igual masa de H-MOR (0,5 g de Pt/HM y 1 g de los catalizadores compuestos). Cada muestra fue evaluada en un equipo continuo con reactor tipo flujo pistón con lecho fijo de catalizador tal como el que se describe en [13], conectado en línea a un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, FID. La reacción se llevo a cabo a 573 K, 1.5 MPa, WHSV=4 h⁻¹ y relación molar H_2/nC_8 =6 durante 6 h. Como reactivos fueron usados n-octano Carlo Erba pro-análisis e H_2 de AGA.

Al final de cada experimento se evaluó la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador midiendo el CO_2 generado durante su combustión. En el caso de catalizadores compuestos estos resultados no reflejan el nivel de desactivación del catalizador ya que no es posible determinar a que fracción de la mezcla afecta el coque depositado, no obstante son indicativos de la velocidad de formación de carbón.

Con los resultados del análisis cromatográfico se evaluó: la actividad catalítica, expresándola como la conversión total de n-octano, %Conv Tot.= 100 x moles de nC_8 convertidos / moles de nC_8 alimentados y el rendimiento, a través de la conversión a cada producto o grupo de productos, %Conv i = 100 x moles de nC_8 convertidos en la especie i / moles de nC_8 alimentados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Polarización superficial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y H-MOR

La Tabla 2 muestra los valores de carga superficial para cada óxido componente del catalizador compuesto (CS_{HM} y CS_{Al}) en función de pH y los puntos de carga cero. Se observa una marcada diferencia entre los ZPC de ambos materiales.

La Al_2O_3 es un óxido anfótero capaz de adsorber cationes a pH por encima de su ZPC (ubicado a $\text{pH}=7.9$) y aniones a pH menores. Cuanto más se acidifique la solución de intercambio, mayor será el grado de polarización de este óxido y más alta su capacidad de adsorción aniónica.

La H-MOR es un óxido netamente ácido con ZPC cercano a 2, por lo tanto su capacidad de adsorción de cationes irá aumentando al subir el pH de la solución. Cuanto más se alcalinice la solución de intercambio, mayor será el grado de polarización de este material y más alta su capacidad de adsorción catiónica.

A pH cercano a 2, la H-MOR esta cerca de su ZPC y su capacidad de adsorción es mínima mientras que la Al_2O_3 estará positivamente cargada favorecida para la adsorción de aniones. A pH cercano a 8 la situación es la inversa, la Al_2O_3 está en su ZPC y la H-MOR se encuentra negativamente cargada con mayor capacidad de adsorción de cationes. Esta marcada diferencia entre los ZPC de ambos componentes del soporte mixto es la que permite favorecer la adsorción de un precursor sobre un componente determinado del soporte mezcla. La Tabla también muestra el rango de pH alrededor del ZPC en el cual la variación de carga superficial es menor de 0.05 Cb/m^2 . Este valor da idea de la definición del ZPC.

En ambos casos la presencia de iones que pueden competir con el precursor de Pt por un sitio de adsorción, tales como Cl^- o NH_4^+ , puede mejorar la dispersión del Pt [11,12].

Tabla 2. Carga superficial sobre cada óxido en función del pH

pH	$\text{CS}_{\text{HM}}, \text{Cb/m}^2$	$\text{CS}_{\text{Al}}, \text{Cb/m}^2$	ZPC	$\Delta\text{pH} \pm 0.05 \text{ ZPC}$
1.92	0.051	1.291	2.075	0.41
1.95	0.032	1.110		
1.98	0.011	0.953		
2.29	-0.025	0.892		
2.33	-0.053	0.824		
6.12	-0.163	0.051	7.905	2.98
6.34	-0.168	0.048		
7.00	-0.171	0.027		
7.29	-0.175	0.017		
7.47	-0.181	0.013		
7.51	-0.184	0.011		
8.12	-0.197	-0.006		
8.62	-0.201	-0.021		
8.76	-0.212	-0.036		
9.10	-0.226	-0.052		

Selectividad en deposición de Pt en soportes mezcla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y H-MOR

De acuerdo a las condiciones de adsorción, pH del electrolito y carga del ion precursor metálico utilizado se favorece la deposición de Pt sobre uno u otro óxido del soporte híbrido [14,15].

Después de haber calcinado los catalizadores preparados sobre soporte compuesto no compactado, cada óxido fue separado y evaluado el contenido de Pt. En los catalizadores preparados sobre soporte mezcla compactado, la distribución del metal se supuso similar a la de los preparados sobre soporte no compactado preparados en iguales condiciones, ante la imposibilidad de separar los óxidos.

La Tabla 3 muestra resultados de análisis de metal y selectividad en deposición de Pt obtenida en ambas condiciones de adsorción (1 ó 2) en catalizadores no compactados y para ambos arreglos de partículas considerados (A ó B).

Tabla 3. %Pt depositado sobre cada componente del catalizador compuesto

CATALIZADOR	Al	HM	%Pt/Al	%Pt/HM	%S _{ad} Pt/Al	%S _{ad} Pt/HM
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{1,A}	35-80 mesh	pellets 1/16"	0.30	0.02	93.8	6.2
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{1,B}	pellets 1/16"	35-80 mesh	0.29	0.01	96.7	3.3
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{2,A}	35-80 mesh	pellets 1/16"	0.06	0.26	18.7	81.3
Pt/(Al+HM) ^{NC} _{2,B}	pellets 1/16"	35-80 mesh	0.05	0.27	15.6	84.4

Se observa un elevado valor de selectividad de adsorción de Pt sobre uno u otro soporte componente de la mezcla en las condiciones de preparación 1 ó 2 y que es posible orientar al Pt en forma más selectiva sobre la alúmina por este método.

A pH 2.4 (condición 1) la capacidad de adsorción aniónica de la H-Mordenita esta minimizada. El óxido se encuentra en su ZPC, el cual está bien definido ($\Delta\text{pH} \pm 0.05 \text{ Cb/m}^2 = 0.41$), por lo tanto esta favorecida la adsorción sobre alúmina.

A pH 7.8 (condición 2) la alúmina conserva aún cierta capacidad de adsorción, quizás debida a la proximidad de la curva de polarización con el cero de carga superficial en un rango de pH mayor ($\Delta\text{pH} \pm 0.05 \text{ Cb/m}^2 = 2.98$) y no tan definido como en el caso de la H-Mordenita. Esto podría disminuir la selectividad en la deposición de Pt sobre el soporte ácido y justificar la pequeña adsorción en la alúmina.

Con respecto a la influencia del tamaño de partícula, aparentemente ésta es una variable que no afecta la selectividad en la adsorción del metal.

Selectividad y estabilidad de los catalizadores

La actividad de los catalizadores, simple y compuestos de Pt pre-y post-soportado, fue comparada a través de la conversión total de n-octano; el rendimiento con la conversión a cada producto o grupo de productos y la estabilidad, por la caída de conversión total entre 1 y 5 horas de reacción y por el %C depositado al final del test.

La Tabla 4 muestra el comportamiento de los catalizadores en estudio a 1 y 5 h de reacción. El catalizador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ no es considerado ya que su conversión total no supera el 5%. Durante la primera hora los catalizadores son desactivados apreciablemente, no obstante este punto es tomado como representativo de la reactividad de las muestras no estabilizadas. Después de 5 h de reacción se alcanza un estado estacionario en las condiciones de evaluación y los catalizadores se estabilizan manteniendo su reactividad.

Tabla 4. Conversión total, conversión a distintos productos y coque depositado en hidroisomerización-craqueo de nC₈ a 1 y 5 h de reacción.

CATALIZADOR	Pt/HM		Pt/(Al+HM) ₁		(Pt/Al+HM)		Pt/(Al+HM) ₂		(Al+Pt/HM)	
%Pt _{total}	0.34		0.14		0.17		0.16		0.17	
Tiempo, h	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
%Conv. Tot.	83.7	67.9	82.3	77.9	79.3	73.2	60.2	40.3	50.4	28.0
%Conv. C ₃	17.2	12.3	14.8	13.5	14.2	10.6	10.7	6.7	10.5	4.9
%Conv. iC ₄	28.6	24.9	31.0	28.4	26.6	27.8	20.8	13.8	15.7	9.2
%Conv. nC ₄₋₇	21.0	16.4	18.4	16.7	16.3	13.8	13.1	8.8	12.1	6.7
%Conv. iC ₅₋₇	15.5	12.1	15.8	13.9	14.7	12.5	11.0	7.2	9.7	4.7
%Conv. iC ₈	1.4	2.2	2.3	5.4	7.5	8.5	4.4	3.8	2.2	2.5
ΔConv. Tot _{1-5h}	--	15.8	--	4.4	--	6.1	--	19.9	--	22.4
%Coque	--	2.1	--	1.8	--	1.5	--	1.7	--	1.9

Inicialmente y durante la primer hora de reacción, el catalizador más activo es el bifuncional simple de Pt/HM lo que esta indicando el gran beneficio que produce la deposición del metal directamente sobre el soporte ácido. En ambos catalizadores bifuncionales, simple y compuesto, el Pt cumple una doble función: por un lado puede generar hidrógeno activo capaz de eliminar precursores de coque [9] y de generar centros superficiales ácidos; por otro, favorece la isomerización por mecanismo bifuncional, mejorando la selectividad. La proximidad del centro metálico y ácido es fundamental para maximizar ambos efectos benéficos ya que se disminuye la distancia entre la cual deben migrar por spill-over los intermediarios de reacción y el hidrógeno activo [8]. No obstante en las horas sucesivas de reacción, a causa de la estructura microporosa de la HM, el catalizador bifuncional simple se desactiva más rápidamente que los bifuncionales compuestos de metal sobre alúmina, siendo esta la principal ventaja de las muestras compuestas [6,7]. En el caso de los catalizadores compuestos de metal sobre HM se produce una dilución de la fase activa que genera una mayor caída de actividad, no siendo beneficioso el efecto de la mezcla en este caso.

A cinco horas de reacción los compuestos de Pt/Al se han estabilizado siendo más activos, más selectivos a isobutano y a isómeros de C₅ a C₇ y más estables que el de Pt/HM. La caída de la conversión total entre 1 y 5 h es menor y se consigue disminuir el porcentaje de carbón total depositado. Este comportamiento está indicando una mejor conservación de la actividad de los centros ácidos y también un mejoramiento en la selectividad, a pesar de la mayor distancia centro ácido-centro metálico.

Comparando los catalizadores compuestos de metal pre y post soportado podemos interpretar su respuesta catalítica, suponiendo en los catalizadores post soportados sobre una mezcla compactada, una distribución metálica similar a la obtenida sobre un soporte mezcla no compactada preparado en idénticas condiciones. Al ubicar la función hidrogenante selectivamente sobre la alúmina se obtiene un catalizador más estable en el tiempo evitando la anulación de sitios metálicos por obstrucción de poros y diluyendo el depósito carbonoso en una matriz inerte de mayor porosidad. La respuesta catalítica es diferente entre compuestos pre y post soportados. En ambos casos el método de post-adición da catalizadores con mayor actividad. Esto es quizás debido a que la orientación del metal dentro del soporte mezcla no es 100% selectiva, como ocurre en los catalizadores pre-soportados. Se puede lograr favorecer en un alto

porcentaje el depósito sobre un componente pero siempre se depositará algo de Pt en el otro. La deposición selectiva a un pH de 2.4 y con ácido cloroplátinico como precursor metálico, es la que mejor rendimiento presenta. Un alto porcentaje del Pt se ha depositado sobre la alúmina pero también una pequeña fracción se ha depositado en la H-Mordenita. Esto por un lado beneficia la actividad disminuyendo el bloqueo de poros, por otro disminuye el camino libre medio entre el metal y el centro ácido favoreciendo la selectividad y aumentando la isomerización. La deposición selectiva a un pH de 7.8 y con tetraamin platino favorece la absorción del precursor sobre el soporte ácido microporoso de H-Mordenita aunque algo de Pt es también depositado en la alúmina. No obstante la fracción de metal que trabaja fuera de los microporos del soporte ácido no es suficiente como para evitar la desactivación de los centros ácidos y el bloqueo de canales por coque.

CONCLUSIONES

Se podría decir en resumen que:

- Los catalizadores híbridos de Pt soportado en un compuesto de alúmina y H-Mordenita son más estables que el catalizador simple de Pt/HM si se ha ubicado selectivamente el metal sobre la alúmina.
- Por el método de pre-adición del Pt sobre alúmina se consigue un compuesto en el que se minimiza la desactivación de un catalizador monofuncional activo de H-Mordenita.
- Por el método de post-adición del Pt sobre alúmina se consigue un compuesto en el que se minimiza la desactivación de un catalizador bifuncional de Pt/H-Mordenita.
- La adsorción selectiva de metal sobre uno u otro óxido componente del soporte mezcla es posible debido a las diferencias notables en los ZPC de cada material, que permiten favorecer la capacidad de adsorción de uno y minimizar la del otro en función del pH de la solución de intercambio.

REFERENCIAS

1. K.P. de Jong, W. Bosch and T.D.B. Morgan; Stud. Surf. Sci. Catal., 96 (1995) 15.
2. K.H. Steinberg, K. Becker, K.H. Nestler; Acta Phys. Chem. Univ. Szeged, 31(1985)441.
3. H.G. Karge, J.P. Lange, A. Gutsze and M. Laniecki; J. Catal. 114(1988) 144.
4. R. Beecher and A. Voorhies, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8(1969)366.
5. H.W. Kowenhoven, Adv. Chem. Ser., 121 (1973) 529.
6. G. Perot, A. Montes and M. Guisnet; Proc. 5th. Int. Conf. Zeol., L. Rees(Ed), 1980, p. 640.
7. J.M. Grau and J.M. Parera; Appl. Catal. A, 106 (1993) 27.
8. M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto and G. Perot, Catal. Today, 1(1987) 415.
9. J.M. Grau and J.M. Parera, Appl. Catal. A: General, en prensa.
10. C.R. Vera; Doctoral Tesis, UNL, FIQ, Argentina, 1995.
11. Ch. Marcilly, Inst. Fr. Petrole, Div. Research Chim., Base Pref. 19121, 1977.
12. A.A. Castro, O.A. Scelza, E.R. Benvenuto, G.T. Baronetti and J.M. Parera, J. Catal., 69(1981) 222.
13. M.R. Sad, N.S. Figoli, J.N. Beltramini, E.L. Jablonski, R.A. Lazzaroni and J.M. Parera; J. Chem. Tech. Biotechnol., 30 (1980) 374.
14. J.P. Brunelle; Pure Appl. Chem., 50, 9-10 (1978)1211
15. J.M. Grau, C.R. Vera and J.M. Parera, Act. XV Simp. Ibero. Catal., 1996, Vol.3, p. 1367.

N.S. Figoli¹
S.R. Vaudagna¹
S.A. Canavese¹
R.A. Comelli¹

ABSTRACT

The influence of the tungsten precursor and of the preparation conditions on the properties of platinum free or platinum containing WO_x promoted zirconia has been studied. Catalysts were characterized by hydrogen chemisorption at room temperature, TPR, XRD and Laser Raman spectroscopy. For all catalysts, the same WO_x species were observed after calcination: crystalline WO_3 and an amorphous WO_x species were detected by Laser Raman.

INTRODUCTION

Platinum on sulfate promoted zirconia has been widely studied during recent years as catalysts for alkanes isomerization¹. Sulfur leaching during reaction² prevents the industrial use of this catalyst. Some years ago, Arata and Hino³ reported the use of tungsten oxide supported on zirconia calcined at temperatures about 800 °C, for acid catalyzed reactions; these authors stated that superacid sites are created by interaction of amorphous WO_3 with ZrO_2 during the formation of the tetragonal crystalline structure in the latter oxide. The catalysts are usually prepared by wet impregnation of zirconium hydroxide with ammonium metatungstate solutions^{3,4}, although other preparation methods have been used⁵. Nevertheless, the preparation may be complicated by the possible presence of various polymeric species in the starting solution as well as by the development of strong tungsten oxide-support interactions during calcination, as it was found on tungsten supported on alumina⁶. The role and state of WO_x species on zirconia have not been fully studied.

It is the objective of this study to analyze the influence of the WO_x precursor and of the preparation conditions on the textural properties and surface species on platinum containing WO_x promoted zirconia.

EXPERIMENTAL

Catalyst preparation

Zirconium hydroxide was prepared from an aqueous solution containing 11% zirconium oxychloride (Strem Chemicals, 99.9%) by adding dropwise an ammonium hydroxide solution (Merck, 25% ammonia) up to pH 10. The precipitated hydrogel was aged at room temperature during 24 h, and it was filtered and thoroughly washed with deionized-

INCAPE

bidistilled water until no chloride ion was detected. The gel was dried at room temperature for 72 h and then in a stove at 110 °C for 12 h. Samples called IM were prepared by incipient wetness impregnation of dried zirconium hydroxide with an ammonium metatungstate solution ($\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fluka > 85% WO_3) of an adequate concentration such as to obtain about 17 weight % tungsten over the dried hydroxide. These samples were then placed in a desiccator for 12 h and finally in a stove at 110 °C for 12 h. Samples called IT were prepared by incipient wetness impregnation of the dried hydroxide with a tungstic acid solution (solid H_2WO_4 was dissolved in a 4% NH_4OH solution); due to the low water solubility of the acid, six successive impregnations were necessary to obtain a similar tungsten concentration as in samples IM. After impregnation, samples IT were treated in a similar way as samples IM. For the preparation of samples ITE, a tungstic acid solution (H_2WO_4 dissolved in a 4% NH_4OH solution) was prepared; the solution had 8000 ppm W and its initial pH = 11 was decreased to 6 adding a nitric acid solution. 1 g of the dried hydroxide was added for each 23 ml of the former solution, and kept during 7 h at room temperature. After vacuum filtering, the solid was dried in a stove at 110 °C for 12 h. A similar procedure was used by Maitra et al.⁶ for the preparation of tungsten oxide supported on alumina. The three samples (IM, IT and ITE) were divided into two fractions, and one of them was impregnated by the incipient wetness technique with hexachloroplatinic acid (Alfa Chemicals, 40% Pt) solutions whose concentrations were calculated in order to obtain catalysts containing about 0.4% platinum. After drying at 110 °C, platinum containing samples were heated at 2 °C min⁻¹ up to 830 °C and kept at that temperature during 3 h. These samples are called $\text{Pt/WO}_x\text{-ZrO}_2$. The other fraction of each of the three impregnated zirconium hydroxide samples were calcined at 830 °C during 3 h heating at 2 °C min⁻¹ and then impregnated by the incipient wetness technique with hexachloroplatinic acid solutions of concentrations such as to obtain catalysts containing about 0.4% platinum. Then, they were finally calcined in air at 500 °C during 3 h, heating at 2 °C min⁻¹; these samples are called $\text{Pt+WO}_x\text{-ZrO}_2$.

Catalysts characterization

The platinum content was analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) using a Perkin-Elmer ICP/5500 plasma spectrometer, and the tungsten content was measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) at Galbraith Laboratories.

Catalyst texture was measured using a Micromeritics Accusorb 2100 equipment. From the nitrogen adsorption-desorption isotherms, the BET specific surface area, cumulative pore volume (pores up to 30 nm diameter) and pore size distribution, were calculated.

Crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction using a Shimadzu XD-D1 equipment in the 20°-70° 2 θ range, using $\text{K}\alpha$ Cu radiation and $\lambda/2/0.6$ windows. Peaks deconvolution was made using the DP-D1 system option software "profile fitting", in order to calculate the FWHM.

Laser Raman spectra were obtained in the 114-902 cm⁻¹ and 409-1168 cm⁻¹ wavenumber ranges using a JASCO TRS-600 SZ-P spectrometer having a Charge-Coupled Device (CCD) model 9000 analyzer cooled by liquid nitrogen to -110 °C. The 514.5 nm line of a Coherent Innova Ar⁺ ion laser was used for excitation. The laser power was limited to 14-17 mW at the sample position. Measurements were made at room temperature.

Hydrogen chemisorption was measured at room temperature using a volumetric adsorption system following the double isotherm method.

Platinum and tungsten reducibility was determined by temperature-programmed reduction (TPR) using an Ohkura TP 2002S equipped with a thermal conductivity detector. Samples, pretreated "in situ", were heated from room temperature up to 950 °C at 10 °C min⁻¹ in a gas stream of 4.8% hydrogen in argon.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows tungsten concentration, the BET specific surface area and the percentage of tetragonal phase (calculated using the equation (1)⁷) of different samples.

$$X_t(\%) = 100 \times \alpha \times I_t / (I_m + \alpha \times I_t) \quad (1)$$

where: $\alpha = 0.81$; I_t = integrated intensity corresponding to the (111) tetragonal peak; I_m = addition of the integrated intensities of the (111) and (11-1) monoclinic peaks.

Table 1: BET specific surface area (S_g), tungsten concentration and percentage of the tetragonal phase for samples either only dried or calcined at different temperatures during 3 h. Heating rate 2 °C min⁻¹.

Sample	Temperature (°C)	Tungsten (wt %)	S_g (m ² g ⁻¹)	Tetragonal phase X_t (%)
Zr(OH) ₄	110		260	A
ZrO ₂	800		8	6
Pt/ZrO ₂	800		11	4
Pt/WO _x -Zr(OH) ₄ (IM)	110	17.6	232	A
WO _x -ZrO ₂ (IM) ^a	830		49	69
WO _x -ZrO ₂ (IM) ^b	830		36	
Pt/WO _x -ZrO ₂ (IM)	830	21.6	56	60
WO _x -ZrO ₂ (IT)	830		54	62
Pt/WO _x -ZrO ₂ (IT)	830	20.0	55	69
WO _x -ZrO ₂ (ITE)	830		48	59
Pt/WO _x -ZrO ₂ (ITE)	830	19.0	47	60

(A): amorphous; (°) calcined during 5 h; (°) heating rate 10 °C min⁻¹.

The increase in tungsten content between Pt/WO_x-Zr(OH)₄(IM) and the corresponding sample calcined at 830 °C can be ascribed to the loss of water produced during heating, although some tungsten oxide volatilization cannot be neglected. It can be observed that a great part (about 97%) of the specific surface area of the zirconium hydroxide is lost due to the thermal treatment at 800 °C. The presence of WO_x species, in samples impregnated with different WO_x precursors and methods, allows us to obtain larger specific surface areas (47-56 m² g⁻¹) after the thermal treatments. The presence of platinum, in either Pt/Zr(OH)₄ or Pt/WO_x-Zr(OH)₄ does not help to preserve the specific surface area after calcination. The difference in specific surface area between WO_x-ZrO₂(IM) and Pt/WO_x-ZrO₂(IM) may be due to the longer calcination time of the former. Arata and Hino³ reported a specific surface area of 35 m² g⁻¹ for WO_x-ZrO₂ prepared using ammonium metatungstate and calcined at 800 °C, a value similar to ours when a heating rate of 10 °C min⁻¹ was used; anyhow we have obtained higher surface areas using a slower heating rate (2 °C min⁻¹), although reaching a higher temperature (830 °C). The addition of Pt either before or after high temperature calcination does not modify the catalyst physical properties. Although there are no important differences in the specific surface areas using different precursors and preparation procedures, some differences appear in the pore size distributions. Fig. 1 shows the pore size distribution of samples without platinum; a shift to higher pore diameters of the maximum of the dV/dD function for WO_x-ZrO₂(IM) can be seen, as well as a sharper profile, with maxima between 5 and 8 nm, for the samples prepared from tungstic acid (IT, ITE). A similar behavior was found over Pt/WO_x-ZrO₂ samples.

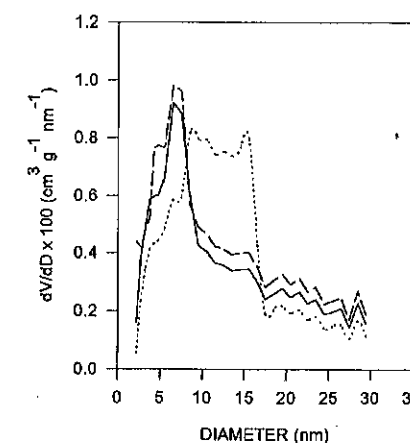


Figure 1: Pore size distribution of different samples calcined at 830 °C: — WO_x-ZrO₂(IT); - - - WO_x-ZrO₂(ITE); WO_x-ZrO₂(IM)

poor resolution of the peak at 2θ about 24°. XRD profiles also show the peaks corresponding to the tetragonal and monoclinic phases of zirconia. Our results are in accordance with those of Larsen et al.⁸ Nevertheless, Arata and Hino³ did not observe WO₃ crystallites, while Iglesias

Figure 2 presents the X-ray patterns of the three WO_x-ZrO₂ samples. Peaks at 2θ between 23° and 25°, corresponding to the tetragonal phase of WO₃, are observed. These peaks are higher for WO_x-ZrO₂(IM) than for the other two samples, thus indicating a larger amount of crystallites. The Scherrer expression relates the FWHM of diffraction peaks with the crystallite size. The highest the FWHM, the smallest the size. By means of the deconvolution software, the FWHM of the 2θ peaks at 23.6° and 24.3° were measured. The corresponding values are: for WO_x-ZrO₂(IT), FWHM_{23.6}=0.19° and FWHM_{24.3}=0.29°; for WO_x-ZrO₂(IM), FWHM_{23.6}=0.50° and FWHM_{24.3}=0.53°. These results indicate that the largest WO₃ crystallites correspond to WO_x-ZrO₂(IT). The deconvolution of the peaks of WO_x-ZrO₂(ITE) was not possible due to the

et al.⁴ only observed these crystallites for tungsten loadings above 10 W atoms nm⁻² when calcining at 800 °C; both groups of research only observed tetragonal zirconia phase.

The Laser Raman spectrum of ZrO₂ calcined at 830 °C in the 114-902 cm⁻¹ wavenumber range, presents major bands at 638, 612, 471, 376, 338, 326, 179 and 167 cm⁻¹ can be clearly seen. Mercera et al.⁹ reported a similar spectrum for 100% monoclinic zirconia; for tetragonal zirconia, they reported bands at 148, 263, 325, 472, 608 and 640 cm⁻¹. We consider that the bands in our spectrum mainly correspond to monoclinic zirconia, as also found by XRD (see Table 1); nevertheless the band at 257 cm⁻¹ corresponds to the tetragonal phase. The band at 749 cm⁻¹ has been assigned to an overtone¹⁰.

Figure 3 shows the Laser Raman spectra of Pt/WO_x-ZrO₂(IT), Pt/WO_x-ZrO₂(IM) and Pt/WO_x-ZrO₂(ITE), also in the 114-902 cm⁻¹ range. The most important bands appear at 800, 708 and 265 cm⁻¹, while smaller ones appear at 642, 612, 471, 373, 320, 179, 167 and 122 cm⁻¹. Bands at 642 and 612 cm⁻¹ may be ascribed to tetragonal zirconia⁹, the main phase according to the XRD pattern. The band at 471 cm⁻¹ is present on both tetragonal and monoclinic phases and those at 373, 179 and 167 cm⁻¹ have been assigned to the monoclinic phase⁹. Bands at 800, 708, 320, 265 and 122 cm⁻¹

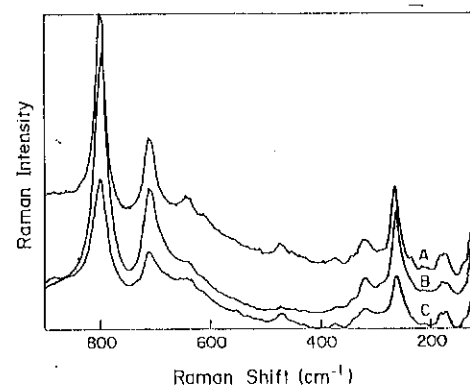


Figure 3: Laser Raman spectra of different samples (calcined at 830 °C during 3h) in the 114-902 cm⁻¹ range. A: Pt/WO_x-ZrO₂(IT); B: Pt/WO_x-ZrO₂(IM); C: Pt/WO_x-ZrO₂(ITE).

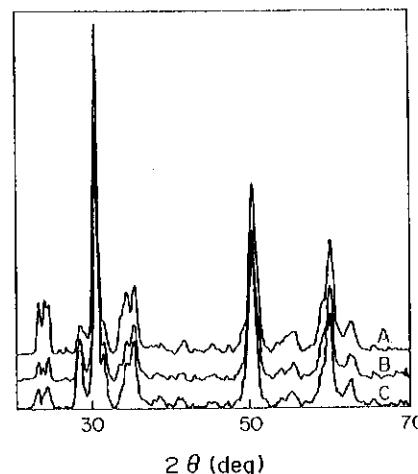


Figure 2: X-ray diffraction of different samples calcined at 830 °C during 3h. A: WO_x-ZrO₂(IM); B: WO_x-ZrO₂(IT); C: WO_x-ZrO₂(ITE).

correspond to WO_x species and not to the support. Salvati et al.¹¹ showed the Raman spectrum of pure WO₃ where the most intense bands appear at 807 and 712 cm⁻¹ (stretching and bending modes of W-O), while the band at 276 cm⁻¹ corresponds to the deformation mode of W-O-W. These authors observed that the nature of surface tungsten species on WO_x-Al₂O₃ depends on the amount of WO₃. For concentrations below 15% there appear tetrahedrally coordinated species of the WO₄²⁻ type; for concentrations between 15 a 24% appear octahedral polymeric WO₃

species in addition to the tetrahedral ones. Above 24% WO₃, which corresponds to the monolayer (4.3 W atoms nm⁻²), bulk WO₃ crystallites are formed. Vuurman and Wachs¹² presented the spectrum of 25%WO₃-Al₂O₃, after *in situ* dehydration at 500 °C: bands at 808, 711, 322 and 273 cm⁻¹ are assigned to WO₃ crystallites. These authors concluded that the structure of tungsten oxide surface species measured after *in situ* dehydration are different than those observed under ambient conditions, due to the presence of moisture. Anyhow they considered that metal oxides crystallites (including tungsten oxide) are less sensitive to moisture than other species. The previous considerations might indicate that under the conditions in which our spectra were measured, there are WO₃ crystallites, whose presence is possible because more than a monolayer exists. In this way, the monolayer, for samples calcined at 800 °C was previously calculated⁴ as 5-6 W atoms nm⁻²; while our Pt/WO_x-ZrO₂(IM) sample has 12.6 W atoms nm⁻².

The Laser Raman spectra of Pt/WO_x-ZrO₂(IT), Pt/WO_x-ZrO₂(IM) and Pt/WO_x-ZrO₂(ITE), but in the 680-1168 cm⁻¹ region show at about 1000 cm⁻¹ a wide, poorly resolved band, which does not correspond to any vibration that can be assigned to zirconia. Vuurman and Wachs¹² have observed a sharp band between 1004 and 1020 cm⁻¹ on WO₃-Al₂O₃ containing between 2 and 25% WO₃. This band, assigned to the stretching mode of W=O, got broader when increasing WO₃ concentration and it was still observed when 25% tungsten oxide was present. The bands assigned to WO₃ crystallites also appeared. It has been considered that the presence of a single band is consistent with the presence of monooxo species (W=O bond) which correspond to a highly distorted octahedral coordination state of the W⁶⁺ cation¹². The previous assignments were taken from the model proposed by Hardcastle and Wachs¹³ for MoO₃-Al₂O₃, where a short Mo=O bond is opposed to a long Mo-O one, and four Mo-O bonds are related to alumina. We consider that in our Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts there exists an amorphous species containing a double bond between a tungsten and an oxygen atom. Iglesia et al.⁴ discarded the existence of a monomeric species in samples calcined at 800 °C; nevertheless, in their UV-visible spectroscopic studies, all WO_x-ZrO₂ samples, as well as the metatungstate precursor, present a maximum at 4.8-4.9 eV. This band has been assigned to an electron transfer from an oxygen to a tungsten in W=O species, as proposed for MoO_x. They only observed WO₃ crystallites when increasing tungsten concentration over 21%⁴. It is remarkable that our samples without platinum present identical spectra that those containing platinum, added either before or after calcination.

Pt/WO_x-ZrO₂(IM) and WO_x-ZrO₂(IM) do not chemisorb hydrogen at room temperature, but Pt+WO_x-ZrO₂(IM) chemisorbs 0.06 ml H₂ g⁻¹, indicating a 24% platinum dispersion. According to these results, hydrogen chemisorption occurs selectively on platinum when its metallic properties are not altered, as it seems to occur on Pt/WO_x-ZrO₂(IM). Similarly to our results, Larsen et al.⁸ observed a very low CO chemisorption on Pt/WO_x-ZrO₂ calcined at 823 °C, but they observed a higher chemisorption when platinum addition was made after calcination. Regalbuto et al.¹⁴ observed that hydrogen is preferentially adsorbed over Pt supported on WO₃-SiO₂. The TPR profile of pure WO₃ shows a shoulder between 580 and 620 °C, a sharp peak with maximum at 793 °C and another peak which is not completed at the final temperature of our experiments. The TPR profile of Pt+WO_x-ZrO₂(IM) presents the peak corresponding to platinum reduction with its maximum at 130 °C; the low reduction temperature (when compared with Pt/ZrO₂ performed under the same experimental conditions¹⁵) indicates a low metal-support interaction, possibly due to the anionic character of the platinum precursor and to the low isoelectric point (IEPS) of tungsten oxide promoted

zirconia. The platinum reduction peak at 130 °C also appears in the TPR profile of Pt+WO_x-ZrO₂(IT). Pt+WO_x-ZrO₂(IM) presents, in addition to the platinum reduction peak, others with maxima at 370 °C, 470 °C, 770 °C and another one no resolved under the experimental conditions. Pt/WO_x-ZrO₂(IM) presents a shoulder at about 360 °C, peaks with maxima at 470 °C and 830 °C and another peak no completed under the experimental conditions. Pt/WO_x-ZrO₂(IT) and WO_x-ZrO₂(IT) show almost identical profiles, with peak maxima at 319 °C, 428 °C, 790 °C and 938 °C (the last one not completed).

WO_x-ZrO₂(IT) and Pt/WO_x-ZrO₂(IT) were prepared by incipient wetness impregnation of zirconium hydroxide with a tungstic acid solution having pH about 11. At this pH the WO_x species present are WO₄²⁻. For WO_x-ZrO₂(ITE) and Pt/WO_x-ZrO₂(ITE), prepared at pH=6, the WO_x species in solution are paratungstate A, having six tungsten atoms¹⁶. In the case of WO_x-ZrO₂(IM) and Pt/WO_x-ZrO₂(IM), prepared at pH=2, the WO_x species present are metatungstate, having 12 tungsten atoms¹⁶. The metatungstate diameter is about 2 nm⁶, very similar to zirconium hydroxide smallest pores¹⁷ and it is consequently possible that metatungstate species are not capable to enter these pores due to steric and diffusional problems, similarly to that mention by Maitra et al.⁶ for alumina. Steric hindrance is not expected for either WO₄²⁻ or paratungstate A species. The latter have an intermediate size between tungstate and metatungstate. Then, the impregnation with precursors having diameters lower than the metatungstate oxoanion would allow us to preserve the smallest pores after calcination at 830 °C.

Laser Raman (bands at 800, 708, 320, 265 and 122 cm⁻¹) and XRD (peaks in the 23°<2θ<25° range) results show that all catalysts, independently of the precursor used, present WO₃ crystallites. Nevertheless, an amorphous species, attributed to highly distorted octahedral species¹² is present, as evidenced by the Laser Raman spectra (broad band at about 1000 cm⁻¹) of the different catalysts. Reduction peaks of WO₃ in the TPR profile correspond to WO₃→WO_{2.9} (shoulder at about 620 °C), WO₃→WO₂ and WO_{2.9}→WO₂ (maximum at 793 °C) and WO₂→W⁰ (last peak), reduction. The different catalysts also show these transitions. Nevertheless, the WO₃→WO_{2.9} transition is shifted to lower temperatures on WO_x-ZrO₂(IM) and to even lower temperatures in Pt/WO_x-ZrO₂(IM) due to the catalytic action of platinum on tungsten species reduction. Comparing the TPR profiles of Pt/WO_x-ZrO₂(IT) and Pt/WO_x-ZrO₂(IM) it can be seen that the reduction peaks are shifted to higher temperatures in the last catalyst, probably due to a stronger interaction with the support associated with a smaller crystallite size. The peaks are higher in Pt/WO_x-ZrO₂(IM) because of the larger amount of crystallites (detected by XRD).

We have not detected the platinum reduction peak during TPR in samples prepared from different tungsten precursors, when the metal was added before calcination at 830 °C. The same behavior was observed over Pt/ZrO₂ calcined at 800 °C; it has been explained by considering that during calcination, platinum oxide is decomposed to Pt⁰¹⁵. The absence of hydrogen chemisorption and the lower catalytic effect of platinum on the WO₃ reduction in Pt/WO_x-ZrO₂(IM) compared to Pt+WO_x-ZrO₂(IM), allows us to consider that platinum on Pt/WO_x-ZrO₂(IM) is sinterized and/or partially covered. This situation can be extrapolated to the other Pt/WO_x-ZrO₂ samples. The coverage by WO_x species might happen during calcination due to the zirconium hydroxide phase transformation and surface area reduction and the consequent increase of tungsten content above the monolayer. When platinum is added after the tungsten precursor and support transformations have occurred, like in

Pt+WO_x-ZrO₂(IM), the metal keeps its properties showing hydrogen chemisorption as well as the reduction peak in the TPR profile.

CONCLUSIONS

Despite the fact that we start from different tungsten oxide precursors, the same WO_x species are present in the catalyst after calcination, thus indicating that ammonium metatungstate decompose during either drying or calcination. The most important differences are related to the migration of the precursor oxoanion into the narrowest pores of zirconium hydroxide, thus leading to different both pore size distributions and size and amount of WO₃ particles after calcination. The tungsten oxide species are amorphous WO_x and WO₃ crystallites.

Acknowledgments

This study was carried out within a JICA (Japan International Cooperation Agency)-CENACA (National Catalysis Center) joint project in the area of Catalysis. The experimental assistance of M. Gonzalez, as well as the partial financial support of CAI+D, are greatly acknowledged.

REFERENCES

1. S. Baba, Y. Shibata, T. Kawamura, H. Takaoka, T. Kimura, K. Kousaka, YI Minat, N. Yokoyama, K. Lida and T. Imai, *Eur Pat.* 0 174836A2, 1986.
2. R.A. Comelli, C.R. Vera and J.M. Parera, *J. Catal.*, 151 (1995) 96.
3. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1259.
4. E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgartner, W.E. Gates, G.A. Fuentes and G.D. Meitzner, *Proc. 11th Intern. Congr. Catal.-40th anniversary*, Studies in Surf. Sc. and Catal., Vol 101, (J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia and A.T. Bell, eds) Elsevier Science B.V., 1996, pag. 533.
5. P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, G. Coudurier and J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 193.
6. A.M. Maitra, N.W. Cant and D.L. Trimm, *Appl. Catal.*, 27 (1986) 9.
7. T. Itoh, *J. Mat. Sc. Lett.*, 5 (1986) 107.
8. G. Larsen, E. Lotero, S. Raghavan, T.D. Parra and C.A. Querini, *Appl. Catal. A: General* 139 (1996) 201.
9. P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf and J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, 57 (1990) 127.
10. J. Miciukiewicz, T. Mang, H. Knözinger, *Appl. Catal.*, 122 (1995) 151.
11. L. Salvati, E. Makovsky, J. Stencel, F. Brown and D. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 3700.
12. M. Vuurman and I. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5008.
13. F.D. Hardcastle and I.E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.*, 21 (1990) 683.
14. J.R. Regalbuto, C.W. Allen and E.E. Wolf, *J. Catal.*, 108 (1987) 304.
15. S.R. Vaudagna, R.A. Comelli and N.S. Figoli, *submitted to publication*.
16. C. L. Rollinson, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, vol. 21. Pergamon Press, Oxford, 1973, pag. 767.

Identificação de Sítios Ativos em Catalisadores Cobre-Óxido Semicondutor N através da Caracterização dos Catalisadores

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado¹
Martin Schmal²

RESUMO

Catalisadores Cu/ZnO, Cu/TiO₂ e Cu/Nb₂O₅ foram preparados por impregnação em dois níveis de concentração: baixo teor, onde a quantidade de cobre era menor do que a necessária para formar uma monocamada na superfície do óxido semicondutor e alto teor, com a quantidade de cobre maior do que a necessária para formar duas camadas. Esses catalisadores foram analisados, ainda na forma calcinada, por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e por espectroscopia fotoeletrônica do raio X (XPS). A influência da etapa de redução foi verificada por redução à temperatura programada (TPR) e a atividade catalítica foi determinada através da reação de reforma do metanol. Os resultados indicaram comportamento semelhante para os três óxidos semicondutores. A interação começa a ser formada na etapa de calcinação e se completa na de redução. As análises de DRS e XPS mostraram que durante a calcinação, CuO combina-se com o suporte semicondutor, formando solução sólida na superfície do suporte. Durante a redução, ocorre redução parcial do óxido semicondutor e diminuição da redução do óxido de cobre, que é 100% quando puro. Estabelece-se uma estrutura superficial não completamente metálica, onde cobre parcialmente reduzido é estabilizado em vacâncias do óxido semicondutor n, superficialmente reduzido. O teste catalítico mostrou que essa interação produz o sítio ativo para a reação. Nos catalisadores com a interação mais exposta (baixo teor de cobre) a conversão foi maior.

ABSTRACT

Cu/ZnO, Cu/TiO₂ and Cu/Nb₂O₅ catalysts were prepared by impregnation with two levels of concentration: low copper concentration, where the amount of copper was not sufficient to form monolayer in semiconductor oxide surface and high concentration where the quantity of copper was bigger than the necessary to form two layers. These catalysts were analysed on calcinated form by DRS and XPS. The influence of reduction stage was verified by TPR and the catalytic activity was determined by methanol reform reaction. The results show similar behavior for the three analysed n semiconductors. The interaction begins during the calcination stage and will be completed in the reduction stage. Both DRS and XPS analyses show that during calcination, CuO connected with semiconductor support, to form a solid solution on the support surface. During reduction a partial reduction of semiconductor oxide occurs, as well as a decrease of copper oxide reduction, which is 100% when pure. A superficial structure not completely metallic is established, where partially reduced copper is fixed by vacancies of the superficially reduced n semiconductor oxide. The catalytic test shows that this interaction produces the active sites for the reaction. Catalysts with a more exposed interaction (low concentration of copper) presented higher conversion.

¹ Prof. Adjunto, PEQ/DEQ/UEM

² Prof. Titular, NUCAT/COPPE/EQ/UFRJ

INTRODUÇÃO

Industrialmente utiliza-se o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ tanto para a síntese como para a reforma do metanol. Motivo de muitas pesquisas, sabe-se hoje que a atividade catalítica é devida às fases cobre e óxido de zinco, sendo a alumina um suporte inerte. No entanto o papel de cada uma das espécies ativas e conseqüentemente do sítio ativo ainda não está suficientemente esclarecido. Autores como Klier e colaboradores^{1,2,3} e Pan e outros⁴ acreditam que o cobre está parcialmente reduzido na superfície do óxido de zinco, como Cu⁺, e que esse é o sítio ativo da reação.

Visando verificar o real papel do ZnO, qual a sua propriedade responsável pelo bom desempenho do catalisador, Machado e Schmal⁵ fizeram análise comparativa entre catalisadores a base de cobre. Estudando as propriedades semicondutoras do óxido de zinco chegaram aos óxidos de nióbio (pentóxido) e de titânio (dióxido) com propriedades próximas. Com catalisadores Cu/óxido semicondutor, preparados por impregnação e caracterizados por TPR, DRX e teste catalítico, foi possível concluir que a interação cobre-óxido semicondutor n aumenta o desempenho do cobre em reações com metanol. Pelos resultados semelhantes dos óxidos utilizados foi concluído que são as propriedades geradoras da semicondutividade as responsáveis pela interação que gera o sítio ativo.

Em outro trabalho, Machado e outros⁶ estudaram catalisadores Cu/Nb₂O₅ em diferentes composições. Os resultados obtidos confirmam a hipótese de que cobre torna-se mais ativo quando em presença de um semicondutor n. Há uma relação linear entre o aumento da conversão do metanol e a diminuição do teor de cobre, entre os valores estudados (5 e 22% de cobre impregnado).

O objetivo desse trabalho é confirmar a hipótese de cobre parcialmente reduzido interagindo com óxido semicondutor n ser o sítio ativo para a reação, investigando a formação da interação na etapa de calcinação pelas análises de DRS e XPS e relacionando com os resultados obtidos em TPR e teste catalítico.

EXPERIMENTAL

preparo dos catalisadores - os catalisadores estudados foram preparados por via úmida. Solução de nitrato de cobre na concentração adequada foi colocada em contato com o óxido, com agitação branda, sendo secos a 353K por uma noite e calcinados a 643K/5h. O teor de cobre nos catalisadores variou em função das diferentes áreas superficiais dos suportes, de modo que a cobertura fosse a mesma. Nos catalisadores com menor porcentagem de cobre, o mesmo é capaz de cobrir 60% da superfície do suporte, em monocamada. Nos catalisadores com maior teor, há cobre suficiente para formar duas camadas em toda a superfície do suporte.

Foi usado TiO₂ da QUIMBRASIL (anatase + rutilo), com área BET de 13 m²/g, que foi calcinado a 573K/6h e 673K/4h. Já o Nb₂O₅ utilizado foi obtido pela lavagem e tratamento térmico de Nb₂O₅.nH₂O da CBMM, foi utilizada metodologia descrita por Nozaki e outros⁷, obtendo-se área BET igual a 24 m²/g. O óxido de zinco empregado foi preparado por precipitação de solução de nitrato de zinco 1M por solução carbonato de sódio 1M a 353K, até pH neutro. O precipitado foi lavado sucessivamente com água a temperatura ambiente, sendo então seco a 353K por uma noite e calcinado a 573K/6h e 673K/4h, ficando com área BET de 19m²/g. O mesmo procedimento foi utilizado na preparação do óxido de cobre, área BET de 3m²/g.

espectroscopia de reflectância difusa - os espectros de reflectância difusa foram obtidos em espectrofotômetro VARIAN- Cary 5, do NUCAT/COPPE. As amostras para análise foram diluídas em alumina de modo a alcançarem a concentração de $\approx 2\%$ de cobre. Foram também analisados os óxidos puros cuja diluição foi de 1:10, também em alumina. As amostras foram analisadas na faixa de comprimento de onda entre 180 e 1250 nm.

espectroscopia fotoeletrônica do raio X - as medidas de XPS foram realizadas no Instituto de Física da UNICAMP em espectrômetro Mepherson ESCA - 36, com excitação $AlK\alpha$ (1486,6 eV). A pressão na câmara de análise foi de $\approx 10^{-7}$ Torr. As energias de ligação foram calibradas assumindo $C_{1s} = 284,6$ eV, cujos valores têm precisão de $\pm 0,3$ eV.

redução à temperatura programada - o teste foi realizado em equipamento do NUCAT/COPPE, construído para esse fim. As amostras foram submetidas a um aquecimento linear (10K/min), enquanto uma mistura fluía pelo reator. O consumo de H_2 foi determinado por condutividade térmica, com o resultado em função do tempo/temperatura registrado. Era então gerado um perfil de redução para cada catalisador.

teste catalítico - os catalisadores foram testados em unidade de reforma do metanol, conforme descrito por Machado⁸. A 100mg do catalisador são adicionados 400mg de sílica, mistura necessária para evitar compactação durante a ativação. O catalisador é ativado por redução com mistura H_2-N_2 (40% H_2), cujo aquecimento foi gradual, levando 3h para alcançar o patamar de 573K permanecendo 4h nesta temperatura. Durante o teste, realizado a 573K, foi acompanhada a vazão mássica do produto líquido, que foi submetido à análise por cromatografia gasosa (coluna Porapak-Q). As condições de operação, ajustadas de modo a garantir regime cinético com catalisador comercial, $Cu/ZnO/Al_2O_3$, foram: temperatura de reação - 573K; razão molar - $H_2O/CH_3OH = 1,0$; fluxo mássico da mistura reagente - 80 g/min. Nessas condições a conversão com o catalisador comercial foi de aproximadamente 10%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados de determinação do teor de cobre nos catalisadores por absorção atômica. As diferenças de composição entre os catalisadores proporcionou igual cobertura para os diferentes óxidos, os catalisadores com B possuem 60% da monocamada coberta com cobre e os com A, duas vezes a cobertura da superfície. Encontram-se também os resultados de área BET e de volumetria de mercúrio.

Espectroscopia de reflectância difusa - a reflectância de cobre octaédrico ocorre a 870nm e cobre tetraédrico a 1430 nm, segundo a literatura⁹. O espectro do CuO apresentou máximo a 661 nm, valor próximo do cobre octaédrico, para Cu^{+2} essa é a configuração preferida mas devem ocorrer vibrações estruturais que alteram a faixa de absorção. Aparece também ombro a 444 nm, que corresponde a uma energia de aproximadamente 22.000 cm^{-1} , que é o gap entre o nível de valência do CuO e o nível de condução de ZnO , conforme esquema apresentado por Chiorino e outros¹⁰. Ou seja,

mesmo puro, CuO mostra que absorve em condições de interagir com ZnO . Esses resultados são apresentados na Tabela 2, juntamente com os resultados dos demais catalisadores. Como os catalisadores foram diluídos em alumina é de se esperar que as absorções dos óxidos suporte apareçam junto com a do cobre. Os três óxidos apresentam absorção em torno de 350nm.

TABELA 1 - Características Texturais e Composição dos Catalisadores

Propriedade	CuZnB	CuZnA	CuNbB	CuNbA	CuTiB	CuTiA
% Cu	3,83	13,60	5,03	22,50	2,81	12,10
área BET(m ² /g)	6	4	27	23	8	10
diam. médio dos poros (nm)	44,7	59,6	60,5	29,5	51,3	53,8
vol. de poros (cm ³ /g)	0,491	0,648	0,798	0,376	0,781	0,576

Obs: B \rightarrow baixo teor de cobre; A \rightarrow alto teor de cobre; somente o metal do óxido correspondente é representado.

TABELA 2 - DRS - Máximos de Absorção dos Catalisadores e Óxidos puros

Catalisador	1º Máx. (nm)	2º Máx. (nm)	3º Máx. (nm)
CuO	661	444*	-
ZnO	365	305*	-
TiO_2	358	-	-
Nb_2O_5	324	-	-
CuZnB	619	365	214
CuZnA	694	370	216
CuTiB	702	343	216
CuTiA	759	344	253
CuNbB	692	433*	299
CuNbA	724	428*	300

* ombro

Como pode ser verificado na Tabela 2, para todos os catalisadores (cobre-óxido semiconductor) além dos máximos referentes ao CuO e ao óxido semiconductor n, aparece um terceiro máximo na região de 200-300 nm. Esses resultados, ressalte-se que são semelhantes para todos os três óxidos semicondutores utilizados, estão de acordo com os obtidos por Chiorino e outros (10), que encontraram, para catalisadores CuO/ZnO preparados por precipitação, absorção a 39000 cm^{-1} (256 nm) que foi relacionada à presença de solução sólida de Cu^{II} em ZnO . Assim o terceiro máximo de absorção aparece em função da interação, formada durante a calcinação, entre o óxido de cobre e o semiconductor n. As figuras 1a, b, c e d ilustram os espectros de absorção dos óxidos de zinco e cobre puros e combinados. Para os demais óxidos os perfis são semelhantes.

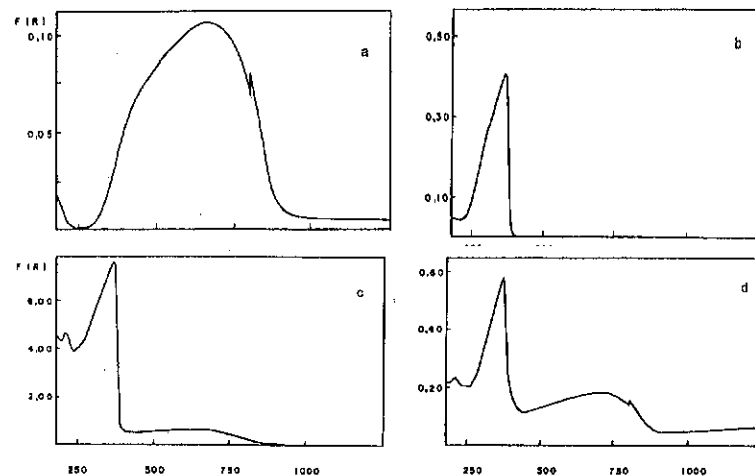


FIGURA 1 - Espectros de Reflectância Difusa: a - CuO; b - ZnO; c - CuZnB; d - CuZnA

Espectroscopia fotoeletrônica do raio X - a Tabela 3 apresenta a energia de ligação (BE) e a largura a meia altura (ΔBE) para os catalisadores, os resultados mostram uma variação desses valores para $Cu_{2p_{3/2}}$, em todos os catalisadores em relação aos valores de referência apresentados por Jernigan e Somorjai¹¹, estando entre os valores de Cu^I e Cu^{II} . Esse desvio para o Cu^I indica uma interação superficial cobre-óxido semicondutor. Petrini e outros¹² afirmam que o sinal do pico satélite depende das vizinhanças do Cu^{II} , desse modo cobre ligado aos óxidos explicaria o baixo valor do sinal, tanto menor quanto maior a interação, mostrando a formação de solução sólida. Para os catalisadores com alto teor de cobre o sinal do pico satélite é mais intenso, solução sólida menos exposta. A Figura 2 mostra essa variação de intensidade do pico satélite.

TABELA 3 - XPS - Resultados

Catalisador	$Cu_{2p_{3/2}}$		$Ti_{2p_{3/2}}$		$Nb_{3d_{5/2}}$		$Zn_{2p_{3/2}}$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
CuO	932,7	3,2	-	-	-	-	-	-
CuZnB	933,5	2,8	-	-	-	-	1021,8	2,0
CuZnA	933,0	3,2	-	-	-	-	1021,2	2,0
CuTiB	932,8	2,3	458,2	1,8	-	-	-	-
CuTiA	933,4	2,8	458,4	1,8	-	-	-	-
CuNbB	932,1	2,1	-	-	206,8	2,0	-	-
CuNbA	932,6	2,6	-	-	207,1	2,2	-	-

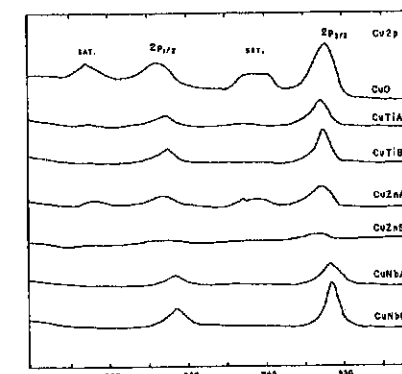


FIGURA 2 - Espectros de XPS do cobre nos catalisadores

Redução à Temperatura Programada - os resultados dos cálculos de consumo de hidrogênio nas análises de TPR encontram-se na Tabela 4. Nas Figuras 3a e 3b estão os perfis de consumo do CuO e dos catalisadores com ZnO, os demais apresentam desempenho semelhante. Para CuO, observa-se um único pico de redução e consumo igual a redução de 100% de cobre, já para os demais catalisadores ocorre separação de pico, isso pode significar uma redução em etapas ($Cu^{II} \rightarrow Cu^I \rightarrow Cu^0$) ou uma simples dificuldade de redução gerada pela interação cobre - óxido. Pode-se notar na Tabela 4 que os óxidos semicondutores apresentam uma pequena redução, que é aumentada quando em contato com o óxido de cobre. Por outro lado a redução do cobre é alterada, inclusive não sendo completa nos catalisadores com Nb_2O_5 . Um outro fato a ser destacado é que a maior separação dos picos ocorre sempre nos catalisadores com menor teor de cobre, onde não deve sobrar cobre sem interação. A interação entre cobre e óxidos semicondutores com propriedades semelhantes ao ZnO provoca uma diminuição (ou uma maior dificuldade) na redução do cobre.

TABELA 4 - TPR - Consumo de hidrogênio

Catalisador	Redução de CuO até mínimo	Redução de CuO até fim	Redução de óxido suporte
CuO	-	100%	-
ZnO	-	-	0,29%
TiO ₂	-	-	0,21%
Nb ₂ O ₅	-	-	0,43%
CuZnB	83,06%	100%	0,83%
CuZnA	62,03%	100%	2,03%
CuTiB	32,69%	100%	0,25%
CuTiA	-	100%	0,14%
CuNbB	19,63%	67,95%	0,91%
CuNbA	4,39%	91,29%	0,86%

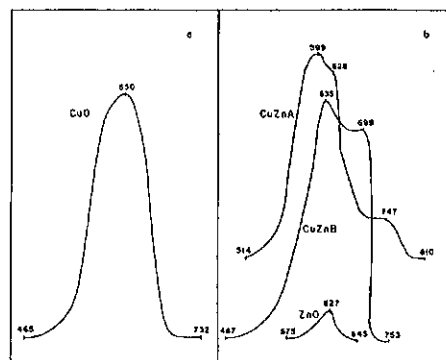


FIGURA - 3 - Perfil de redução por TPR : a - CuO; b - Catalisadores com ZnO

Teste Catalítico - a Tabela 5 apresenta os resultados do teste catalítico. Observa-se que todos os catalisadores com baixo teor tiveram conversão superior ao seu correspondente com alto teor, indicando que a interação cobre-óxido é responsável direta pela boa conversão, pois quando há cobre não interagido o desempenho é menor. No entanto pode ocorrer a reação somente sobre cobre, pois o óxido de cobre também converte o metanol, apesar de menos ativo. O óxido de zinco dos semicondutores estudados é o que gera sítio mais ativo com cobre.

TABELA 5 - Resultados do Teste Catalítico

Catalisador	teor de cobre (g Cu/gcat)	conversão de metanol (%)	moles CH ₃ OH cons. ×10 ³ /min. gcat	moles CH ₃ OH cons. ×10 ³ /min. gCu
CuO	0,7989	6,78	8,80	11,02
CuZnB	0,0383	18,82	23,48	613,05
CuZnA	0,1360	10,32	14,97	110,07
CuTiB	0,0281	7,31	10,05	357,65
CuTiA	0,1210	3,57	4,97	41,07
CuNbB	0,0503	8,07	10,97	218,09
CuNbA	0,2250	7,16	8,85	39,35

CONCLUSÕES

Os testes de caracterização realizados, juntamente com o teste catalítico, permitiram um bom conhecimento dos catalisadores estudados, dos seus sítios ativos formados, pois evidenciaram que os mesmos são produtos da interação metal-suporte gerada. Pelas análises de TPR, DRS e XPS foi possível verificar que a interação começa a ser formada na etapa de calcinação e se completa na redução. Durante a calcinação CuO combina-se, embora não profundamente, com o suporte semicondutor, ocupando regiões

preferenciais. Na etapa de redução, cobre tem sua redução alterada pela presença do suporte, esta torna-se mais difícil, podendo inclusive ser menor que 100% na redução $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$, quando Nb_2O_5 é o suporte. É observado também um aumento da redução do suporte. Em função dessa redução pode haver transferência de carga do cobre para o óxido semicondutor e vice-versa, podendo existir espécies Cu^{I} e/ou Cu^{II} na superfície do catalisador. Estabelecendo então uma estrutura superficial não completamente metálica, onde cobre parcialmente reduzido é estabilizado nas vacâncias do óxido semicondutor, também parcialmente reduzido.

A atividade catalítica comprova a necessidade da interação cobre-suporte semicondutor para bom desempenho na reação de reforma do metanol. Os catalisadores com baixo teor de cobre são os que convertem mais o metanol. Isso mostra que os sítios para a reação são obtidos através da interação, que está mais exposta nesses catalisadores.

A seleção de TiO_2 e Nb_2O_5 baseou-se nas propriedades geradoras de semicondutividade n. Tendo características e desempenho frente à reação de reforma do metanol semelhantes, comprova-se que a capacidade de sofrer redução parcial do óxido é fundamental para a formação do sítio ativo.

REFERÊNCIAS

1. K. Klier, *Advances in Catalysis*, **1982**, 31, 243-313.
2. S. Mehta, G. H. Simmons, K. Klier, R. G. Herman, *J. Catal.*, **1979**, 57, 339-360.
3. R. G. Herman, K. Klier, G. H. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, T. P. Kobylinski, *J. Catal.*, **1979**, 56, 407-429.
4. W. X. Pan, R. Cao, D. L. Roberts, G. L. Griffin, *J. Catal.*, **1988**, 114, 440-446.
5. N. R. C. F. Machado, M. Schmal, *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, **1995**, Vol. 2, 102-109.
6. N. R. C. F. Machado, L. A. S. Lucas, M. R. A. Dutra, *11º Cong. Brasileiro de Eng. Química*, **1996**, Vol. 2, -
7. F. Nozaki, T. Sodesawa, S. Satoh, K. Kimura, *J. Catal.*, **1987**, 104, 339-346.
8. N. R. C. F. Machado, *Tese de Doutorado*, **1995**, PEQ/ COPPE/UFRI.
9. G. Sengupta, D. K. Gupta, M. L. Kundu, S. P. Sen, *J. Catal.*, **1981**, 67, 223-225.
10. A. Chiorino, F. Bocuzzi, G. Ghiotti, *Surface Science*, **1987**, 189/ 190, 894-902..
11. G. G. Jernigan, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **1994**, 147, 567-577.
12. G. Petrini, F. Montino, A. Bossi, F. Garbassi, *Preparation of Catal. III: Proceedings of the IIIth Int. Symp. of Heterogeneous Catal.*, **1985**, 735-746.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Comportamento de Catalisadores Bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ na Decomposição de Hidrazina em Propulsor de Satélite

. Turibio Gomes Soares Neto ¹
 . Antônio José Gomez Cobo ²
 . José Nivaldo Hinkel ³
 . Gilberto Marques da Cruz ⁴

RESUMO

Catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com 30% de metal foram preparados pelo método das impregnações incipientes. Sua caracterização foi feita pelas técnicas de quimissorção de H₂ e O₂ e medidas de fluxo de calor em termobalança, durante RTP dos materiais previamente oxidados. Estes catalisadores foram testados em propulsor de 2N em câmara de vácuo. A avaliação dos resultados mostrou que ao crescer o teor de Ru impregnado, houve um decréscimo da dispersão metálica na superfície. Verificou-se um aumento do percentual de Ru na superfície quando comparado com o valor teórico impregnado e houve diferenças no comportamento dos catalisadores no micropropulsor, quando foram analisados parâmetros como perda de massa, temperatura final de reação e instabilidade de pressão de câmara.

ABSTRACT

Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts with 30% of metal loading were prepared using successive incipient impregnations. These materials were characterized by H₂ and O₂ chemisorption and heat flow measures in thermobalance, during TPR of previously oxidized catalysts. These materials were tested in a 2N thruster in vacuum chamber. The evaluation of results showed that the increase of Ru metal content resulted in a decrease of the metallic dispersion on the surface. It was verified an increase of Ru percentage on the surface in comparison with the theoretical value. The catalysts behaved differently in the thruster, when it was analysed parameters such as loss of mass, final reaction temperature and chamber pressure instability.

INTRODUÇÃO

A pesquisa de catalisadores que são utilizados em sistemas propulsivos, principalmente na área espacial e em particular na propulsão de satélites, tem sido objeto de grande atenção por parte das maiores potências mundiais. O Brasil, que já possui em órbita um satélite artificial produzido no país, também tem se preocupado

¹ Pesquisador do INPE e Professor da FAENQUIL

² Professor da UNICAMP

³ Pesquisador do INPE

⁴ Professor da FAENQUIL

com este problema. Em trabalhos recentes, desenvolvidos pelo grupo de catálise heterogênea do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) ^{1,2}, foi destacada a importância dos aspectos econômicos e tecnológicos que estão envolvidos com o desenvolvimento deste tipo de tecnologia, visando a nacionalização da produção de tais materiais.

O catalisador tradicionalmente empregado num sistema propulsivo é o de Ir/Al₂O₃ ^{3,5}. Porém, atualmente, o INPE desenvolve paralelamente a esses catalisadores tradicionais, materiais alternativos como os nitretos e carbeto de metais de transição ^{6,7} e os catalisadores bimetalícos Ir-Ru/Al₂O₃ ⁸⁻¹².

O presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ contendo 30% de metal utilizando como suporte uma alumina previamente selecionada após um estudo comparativo anteriormente executado ^{1,2}, bem como comparar os seus desempenhos em micropropulsor de 2N em câmara de vácuo, na reação de decomposição de hidrazina.

EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores:

Preparou-se uma série de 5 catalisadores bimetalícos Ir-Ru/Al₂O₃ pelos métodos das coimpregnações ou das impregnações sucessivas. As razões mássicas Ir/Ru foram de 2/1, 1/1 e 1/2, num total de 30% em peso de metal depositado. Foram utilizados como precursores metálicos soluções de ácido hexacloroirídico e cloreto de rutênio. Também foram preparados dois catalisadores monometálicos Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ contendo 30% de metal. O teor máximo de metal impregnado a cada vez nunca foi superior a 10%. Nos catalisadores bimetalícos preparados por impregnações sucessivas, o irídio foi o primeiro metal a ser depositado. Sempre após cada etapa de impregnação o catalisador foi seco sob vácuo por 1h a temperatura ambiente, posteriormente seco em estufa a 393K por uma noite e finalmente reduzido a 673K por 2h sob H₂.

Caracterizações:

Todos os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Quimissorção de H₂ e O₂, a temperatura ambiente, em aparelho convencional de volumetria de gases. As estequiometrias de quimissorção adotadas foram de H/Ir e H/Ru iguais a 1. Os procedimentos experimentais e a metodologia de cálculo já foram apresentados em detalhes em trabalho recente ¹, inclusive o procedimento de cálculo do percentual de Ru na superfície dos catalisadores bimetalícos, o qual utilizou-se de uma metodologia proposta por Hamadas ¹³, a partir dos resultados de medidas de quimissorção de H₂ e O₂.

- Foram efetuadas medidas de fluxo de calor em termobalança (SETARAM-TG-DTA 92.16), durante a redução a temperatura programada dos catalisadores previamente oxidados ao ar a 500K.

Testes no micropropulsor:

- Todos os catalisadores foram testados em micropropulsor de 2N em câmara de vácuo, para simular as condições existentes no espaço. Maiores detalhes dos testes padronizados realizados no micropropulsor já foram apresentados em trabalho anterior ¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta as composições (% em peso e % atômica), a razão atômica

Ru/Ir e o método de preparação utilizado para os diferentes catalisadores bimetalicos. As medidas de quimissorção de H₂ (tabela 2) permitiram verificar que, ao crescer o teor de Ru impregnado, houve um decréscimo na dispersão da fase metálica na superfície da alumina. Quando da comparação dos dois métodos de preparação, no caso dos catalisadores bimetalicos, não foram notadas variações significativas na dispersão para catalisadores com a mesma razão mássica Ru/Ir. A partir dos resultados de medidas de quimissorção de H₂ e O₂, utilizando-se uma metodologia proposta por Hamadas¹³, pode-se verificar um aumento do percentual de Ru na superfície dos catalisadores bimetalicos, quando comparado com o valor percentual teórico e constata-se também que tal enriquecimento superficial é maior nos catalisadores preparados por coimpregnação, o que pode ser atribuído à maior mobilidade do rutênio durante os tratamentos térmicos de redução.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO TEÓRICA DOS CATALISADORES

Catalisador	Porcentagem em peso		Porcentagem atômica		Razão atômica Ru/Ir
	% Ir	% Ru	% Ir	% Ru	
30 - 00	30	-	100	0	-
20 - 10 C ^(a)	20	10	51,3	48,7	0,95
15 - 15 C ^(a)	15	15	34,5	65,5	1,9
15 - 15 IS ^(b)	15	15	34,5	65,5	1,9
10 - 20 C ^(a)	10	20	21,8	79,2	3,8
10 - 20 IS ^(b)	10	20	21,8	79,2	3,8
00 - 30	-	30	0	100	-

(a) - coimpregnação ; (b) - impregnação Sucessiva

TABELA 2

SUMÁRIO DAS MEDIDAS DE QUIMISSORÇÃO

catalisador	H/M ^(a)	O/M ^(b)	O/H ^(c)	D% ^(d)	%X _s ^(e)	%X _t ^(f)
30 - 00	0,493	0,214	0,434	49,3	0	0
20 - 10 C	0,126	0,176	1,396	12,6	85,9	48,7
15 - 15 C	0,092	0,131	1,425	9,2	88,4	65,5
15 - 15 IS	0,103	0,124	1,204	10,3	68,7	65,5
10 - 20 C	0,080	0,112	1,400	8,0	86,3	79,2
10 - 20 IS	0,089	0,123	1,369	8,9	84,6	79,2
00 - 30	0,056	0,087	1,554	5,6	100	100

(a) - H/(Ir+Ru) (b) - O/(Ir+Ru) (c) - O/metal na superfície
(d) - dispersão (e) - % de Ru na superfície (f) - % de Ru impregnada

A figura 1 apresenta os resultados de fluxo de calor durante a RTP dos catalisadores previamente oxidados a 500K. Para todos os catalisadores bimetalicos

observa-se deslocamento dos picos de fluxo de calor, os quais são provocados pela interação metal-metal resultante da existência de partículas bimetalicas.

A avaliação dos resultados dos testes no micropropulsor é apresentada na tabela 3. Pode-se observar uma maior perda de massa para os catalisadores bimetalicos e para o catalisador Ru/Al₂O₃, quando comparados ao monometálico Ir/Al₂O₃. Ocorre também um decréscimo na temperatura final de reação, medida externamente no propulsor, o qual foi mais acentuado quanto maior o teor de Ru no catalisador, provavelmente porque este metal pode estar favorecendo a reação endotérmica de decomposição de NH₃, que sabidamente é um dos produtos da reação. Tal hipótese pode ser corroborada pela constatação de que as partículas metálicas crescem com o aumento do teor de Ru impregnado e pelo fato de que a decomposição da amônia é uma reação sensível à estrutura. Durante a série de testes com cada catalisador, observa-se uma diminuição da temperatura final de reação do último disparo do propulsor em relação ao primeiro. Este fenômeno pode ser imputado à degradação do catalisador que está ocorrendo durante a sequência de testes.

Durante o último tiro contínuo de 200s, a pressão de câmara do propulsor permaneceu menos estável para os catalisadores bimetalicos, sendo que esta instabilidade aumentou concomitantemente com o aumento de teor de Ru impregnado. A maior instabilidade foi observada com o catalisador monometálico Ru/Al₂O₃.

Os tempos de resposta para início de decomposição de hidrazina, quando de partidas a 373K, foram da ordem de 20 ms, semelhantes àqueles obtidos com o catalisador Ir/Al₂O₃. Esses tempos de resposta apresentam diferenças nas partidas a frio, onde ocorre uma maior degradação dos catalisadores para qualquer material⁵.

Os valores de pressão de câmara foram da ordem de 14,0 bar e o empuxo de aproximadamente 2N, sendo esses valores bastante semelhantes para todos os catalisadores testados, dependendo basicamente da pressão de injeção de hidrazina.

A substituição parcial de irídio por rutênio, um metal bem mais barato, mostra-se promissora, principalmente para emprego em propulsores que vão operar em missões de curta duração, tais como um "boosters", uma vez que para todos os catalisadores, o propulsor foi acionado num tempo total de funcionamento, razoavelmente longo, de aproximadamente 32 minutos.

TABELA 3

DADOS DE PERDA DE MASSA E TEMPERATURA(°C)

catalisador	% perda de massa	temperatura final ^(a)	temperatura final ^(b)
30 - 00	10,9	765	720
20 - 10 C	17,4	750	695
15 - 15 C	16,1	730	675
15 - 15 IS	18,2	735	670
10 - 20 C	13,6	710	675
10 - 20 IS	15,6	730	625
00 - 30	16,9	735	645

(a) - temperatura final durante o primeiro tiro de 200 S
(b) - temperatura final durante o último tiro de 200 S

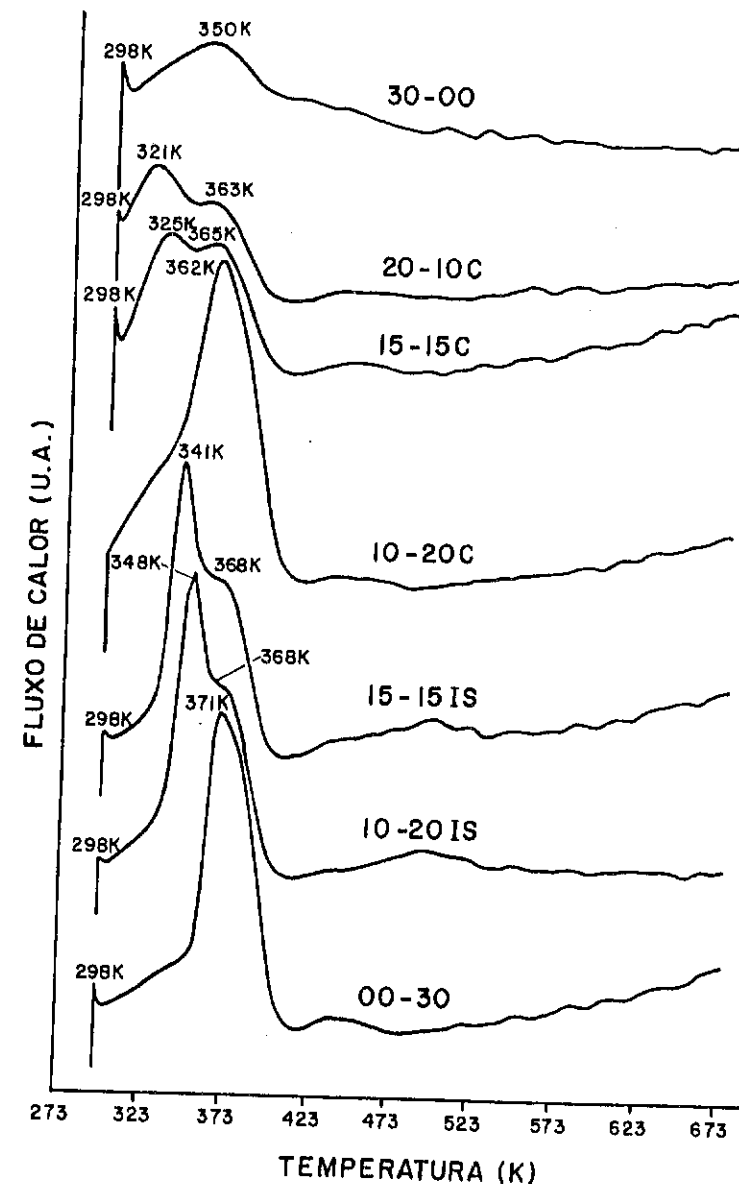


Figura 1 - Picos de fluxo de calor durante a RTP

CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- o aumento do teor de rutênio nos catalisadores bimetalicos Ir-Ru/ Al_2O_3 conduz a uma acentuada diminuição da fase metálica, e há um enriquecimento superficial de Ru nas partículas, o que se pode atribuir sobretudo ao fato deste metal ser mais móvel e não se ancorar sobre a alumina;
- em todos os catalisadores bimetalicos observa-se, por RTP, a formação de partículas constituídas pelos dois metais, qualquer que tenha sido o método de preparação;
- a presença de Ru nos catalisadores bimetalicos conduz a uma maior perda de massa após a sequência de testes, porém tal aumento não é suficiente para comprometer o emprego desses materiais em missões de curta duração;
- a presença do rutênio, se produz menores temperaturas finais de reação nos tiros contínuos, não altera os parâmetros pressão de câmara e empuxo, este último o mais importante deles; e
- é viável a substituição parcial do irídio por rutênio em catalisadores destinados a empregos em um único disparo, sobretudo porque nesses casos a quantidade de metal empregada é muito grande e o rutênio, devido ao seu menor preço, conduz a uma diminuição acentuada de custos.

REFERÊNCIAS

1. T. G. Soares Neto, G. M. Cruz, M. A. Zacharias, J. A. J. Rodrigues, J. N. Hinkel e A. J. G. Cobo, em Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 1995, Vol. 1, p.122.
2. T. G. Soares Neto, A. J. G. Cobo e G. M. Cruz, Evolução das Propriedades Texturais de Catalisadores 30% Ir/ Al_2O_3 em Função do Desempenho no Micropropulsor de 2N, a ser apresentado no 9º Seminário Brasileiro de Catálise, 1997.
3. W. E. Armstrong, L.B. Ryland e L.B. Voge, Catalysts for Hydrazine Decomposition and Method for Preparing such Catalyst. UK Patent Application GB 2 027 357 a(1978).
4. W. E. Armstrong, L.B. Ryland e L.B. Voge, Catalyseur pour la decomposition de L'Hydrazine. Brevet D'invention N° 78 24195, 1980.
5. W. E. Armstrong, L.B. Ryland e L.B. Voge, Catalyst Comprising Ir or Ir and Ru for Hydrazine Decomposition. United States Patent 4 124 538, 1978.
6. J.A.J. Rodrigues, G. M. Cruz e G. Djegá-Mariadassou, Carbetos e Nitretos de Elementos de Transição Aplicados a Decomposição Catalítica de Hidrazina. Br nº PI 9501616, INPI, São Paulo, 26 abr. 1995.
7. J.A.J. Rodrigues, G. M. Cruz, G. Djegá-Mariadassou e J.N. Hinkel, Carbetos e Nitretos de Elementos de Transição Com Porosidade Controlada. Br nº PI 9501693, INPI, São Paulo, 11 maio 1995.
8. A. M. A. Cruz, Interação Metal-metal em Catalisadores Ir-Ru/ Al_2O_3 Preparados por Impregnações Sucessivas. Tese de Mestrado - Departamento de Química - PUC, Rio de Janeiro, 1992.
9. A. M. A. Cruz, T. G. Soares Neto, D. S. Cunha, G. Djegá-Mariadassou e G. M. Cruz, em Anais do 7º seminário Brasileiro de Catálise, 1993, Vol 1, p. 322.
10. T. G. Soares Neto, A. M. A. Cruz, G. Djegá-Mariadassou e G. M. Cruz, em Anais do 7º seminário Brasileiro de Catálise, 1993, Vol 2, p. 329.
11. T. G. Soares Neto, G. M. Cruz e G. Djegá-Mariadassou, em Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 1995, Vol 2, p. 41.

12. T. G. Soares Neto, Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para a Decomposição de Hidrazina, Tese de Doutorado em andamento, UNICAMP - SP.
13. H. Hamada, Applied Catalysis, 27, p. 265, 1986.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Otimização das Propriedades do Óxido Precursor do Carbetto de Tungstênio

Ricardo Vieira¹
José Augusto Jorge Rodrigues¹
Gilberto Marques da Cruz²

RESUMO

Neste artigo são definidas, através de um planejamento de experimentos, as condições que favorecem a geração de macroporos no óxido precursor do carbeto de tungstênio. Esta porosidade, até então obtida apenas pela técnica de adição de moléculas orgânicas, pode também ser gerada pelo controle das variáveis de síntese do ácido tungstico, produto intermediário na obtenção do óxido de tungstênio.

ABSTRACT

In this work we define, through the experiment planning, the conditions that improve macropore generation in the oxide which is the precursor of tungsten carbide. Such porous structure, so far obtained only through the addition of organic molecules, may also be generated by controlling the variables that play a major role in the synthesis of the tungstic acid, an intermediate product in the formation of tungsten oxide.

INTRODUÇÃO

A operacionalidade de um satélite requer sua manutenção na órbita correta e sua orientação adequada em relação a terra e ao sol. Tais necessidades são atendidas através do emprego de sensores e de sistemas propulsivos, sendo adotados nos satélites atuais propulsores que operam com a energia decorrente da decomposição do monopropelente hidrazina. Esta decomposição, efetuada por um catalisador contendo um elemento ativo metálico, produz a impulsão envolvida na manobra do satélite. Estes sistemas propulsivos geralmente utilizam os catalisadores comerciais "Shell 405" e "CNESRO", os quais são constituídos de irídio disperso sobre uma alumina com características especiais, tais como: altas resistências mecânica e térmica para evitar eventuais danos ao suporte e à fase ativa e distribuição de poros orientada para facilitar a difusão do monopropelente e dos gases resultantes da sua decomposição¹.

Nos últimos anos, carbeto e nitreto de metais de transição surgiram, de forma promissora, como catalisadores para reações tradicionalmente catalisadas por metais nobres, em virtude de possuírem propriedades catalíticas semelhantes às destes metais, por serem extremamente baratos e de fácil obtenção².

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

²Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Atualmente, o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), através de seu Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), estuda de forma pioneira a aplicação destes novos materiais na reação de decomposição de hidrazina, visando, deste modo, eliminar nossa dependência tecnológica dos países fabricantes dos atuais catalisadores utilizados em propulsão^{3,4,5}.

Os primeiros testes efetuados com os carbetos e nitretos revelaram resultados promissores quanto ao desempenho em sistemas propulsivos⁶. Dentre os quatro catalisadores avaliados por Rodrigues, carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio, o carbeto de tungstênio apresentou o melhor desempenho. No entanto, a distribuição de poros dos catalisadores avaliados apresentava predominantemente microporos, não sendo esta a distribuição mais indicada ao emprego em sistemas propulsivos. Operando sob controle dos regimes de difusão de calor e de massa, os sistemas propulsivos exigem a utilização de catalisadores que contenham macroporos, estrutura esta até então não obtida pelos métodos de sínteses de carbetos e nitretos⁷. Procurando solucionar este problema, estudou-se neste trabalho, com auxílio da quimiometria, as variáveis envolvidas na etapa de moldagem do óxido precursor do carbeto de tungstênio, visando a geração de macroporos neste material. Obtido a partir da decomposição térmica do ácido tungstico, o óxido de tungstênio foi preparado por precipitação direta do tungstato de sódio em ácido clorídrico diluído, sendo a textura do precipitado resultante influenciada pela variáveis do processo⁸.

EXPERIMENTAL

Neste trabalho, empregou-se em cada experimento 200 ml de solução de tungstato de sódio contendo 150 g/l de soluto. Esta solução foi preparada adicionando-se óxido de tungstênio P.A. em pó, com área específica de 4m²/g, a uma solução de hidróxido de sódio P.A. a quente. A solução obtida foi misturada a 200 ml de solução ácida contendo 20 ou 30 % em volume de ácido clorídrico P.A. fumegante (37 %). Esta etapa foi realizada sob agitação, controlando-se a temperatura reacional, a concentração do ácido e a velocidade de precipitação. O ácido tungstico precipitado foi filtrado e lavado, sob temperatura controlada, com dois litros de água destilada. Em seguida, deixou-se o produto envelhecer em repouso por tempo pré-determinado. Finalmente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico que envolveu duas secagens por 12 horas, a primeira a 60° C e a segunda a 120° C, e posterior calcinação a 600° C.

Para facilitar o estudo das diversas variáveis envolvidas na preparação do óxido, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² e atribuídos dois níveis a cada uma, definidos a partir de experimentos preliminares⁹. As variáveis investigadas foram: temperatura da reação (T), vazão de adição da solução de tungstato à solução ácida (V), concentração da solução ácida (C), temperatura da água de lavagem (L) e tempo de envelhecimento (E).

A matriz de planejamento apresentada a seguir (tabela 1) resume todo o experimento.

Para este planejamento, postula-se que a função resposta $y(x_1, x_2, x_3, x_4 \text{ e } x_5)$ de cada uma das propriedades seja representada pela expressão:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4 \text{ e } x_5) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5$$

onde β_0 representa o valor populacional da média global das respostas e $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ e β_5 reproduzem os valores populacionais dos efeitos principais por unidade das variáveis

codificadas, desprezando-se as possíveis interações. O erro experimental foi estimado a partir de repetições (três) de um mesmo ensaio.

Tabela 1: Matriz do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² com os valores das variáveis codificadas.

	T °C	V _{Na2WO4} ml/min	C _{HCl} % v/v	L °C	E h
1	40	20	20	20	12
2	90	20	20	50	2
3	40	200	20	50	2
4	90	200	20	20	12
5	40	20	30	50	12
6	90	20	30	20	2
7	40	200	30	20	2
8	90	200	30	50	12

A caracterização dos óxidos calcinados envolveu as seguintes técnicas:

- Difração de raios-X para determinação da fase e do grau de cristalinidade,
- Adsorção de nitrogênio para determinação da área específica,
- Intrusão de mercúrio para determinação do volume e distribuição de poros e
- Resistência mecânica à compressão (análise qualitativa).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se por difração de raios-X que a estrutura do óxido não foi alterada na etapa de moldagem, ou seja, partiu-se de um óxido de tungstênio ortorrômbico em pó e chegou-se a um óxido de mesma estrutura, porém moldado e com textura macroporosa.

A seguir são apresentados (figura 1) os difratogramas do óxido de tungstênio antes e após moldagem e calcinação a 600° C. Pode-se observar que, além da mesma estrutura, os produtos apresentam graus de cristalinidades semelhantes.

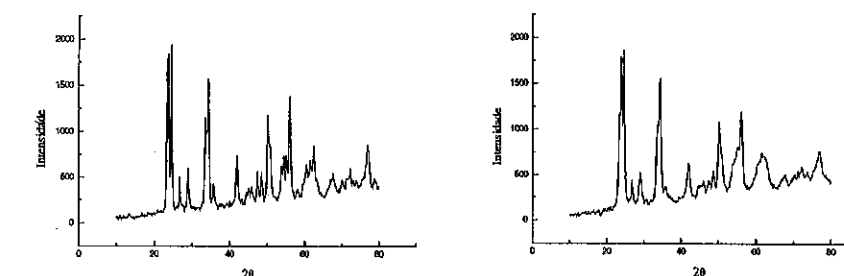


Figura 1: Difratogramas de raio-X do óxido de tungstênio P.A. (à esquerda) e do óxido de tungstênio moldado (à direita).

Em relação à área específica (AE), medida por adsorção de nitrogênio, pode-se afirmar que, dentre as variáveis estudadas, a temperatura é a que exerce a maior influência (figura 2). Níveis superiores desta variável aumentam a área específica do óxido, embora os resultados não sejam significativos, como mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} .

	T	V	C	L	E	AE m ² /g	10<Dp<10 ² nm cm ³ /g	10 ² <Dp<10 ³ nm cm ³ /g	10 ³ <Dp<2.10 ³ nm cm ³ /g	Dp>2.10 ³ nm cm ³ /g	RM
1	-	-	-	-	+	8	0,071	0,115	0,009	0,016	1
2	+	-	-	+	-	13	0,029	0,320	0,073	0,146	0
3	-	+	-	+	-	9	0,055	0,000	0,000	0,000	2
4	+	+	-	-	+	10	0,067	0,000	0,000	0,000	2
5	-	-	+	+	+	12	0,076	0,248	0,000	0,000	2
6	+	-	+	-	-	17	0,038	0,230	0,109	0,188	0
7	-	+	+	-	-	5	0,018	0,257	0,014	0,024	1
8	+	+	+	+	+	15	0,073	0,224	0,000	0,000	1

Obs.: diâmetro dos poros (Dp) e resistência mecânica (RM)

Os valores de área demonstram que o processo de moldagem atua de forma branda na geração de microporos. No entanto, poros nesta faixa de diâmetro serão formados durante a carburação do óxido.

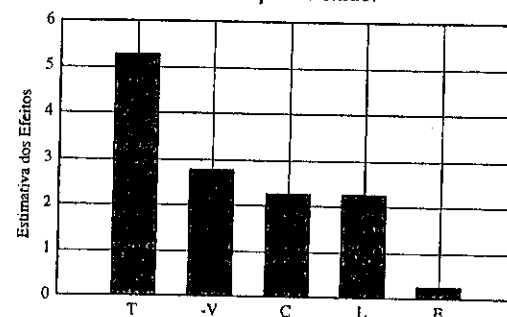


Figura 2: Gráfico dos efeitos principais calculados para o planejamento fatorial 2^{5-2} em relação à área específica (estimativa do erro: 1,5)

Quanto ao volume e distribuição de poros, determinados por porosimetria de mercúrio, os efeitos calculados em diferentes faixas de diâmetro de poros (Dp) quantificaram a influência das variáveis em cada uma das faixas.

A análise do volume proveniente de poros com Dp entre 10 e 10² nm (figura 3) permite afirmar que o tempo de envelhecimento da solução obtida logo após a filtragem e lavagem, é a única variável que exerce uma pequena influência nesta faixa de poros. No entanto, a magnitude deste efeito é desprezível quando comparada às das demais variáveis nas outras faixas de poros.

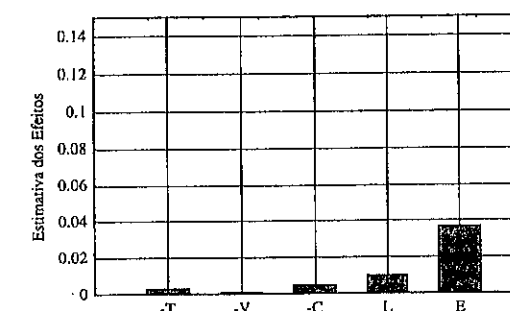


Figura 3: Gráfico dos efeitos principais calculados para o planejamento fatorial 2^{5-2} em relação ao volume de poros com diâmetro entre 10 e 10² nm (estimativa do erro: 0,03).

Sabendo-se que a reação de decomposição da hidrazina no propulsor é extremamente rápida e exotérmica e que catalisadores macroporosos são necessários para minimizar os problemas de difusão de calor e massa decorrentes deste tipo de reação, procurou-se concentrar a análise nos poros com diâmetro superior a 10² nm.

Verifica-se nas figuras de 4 a 6 que a baixa vazão de adição da solução concentrada de tungstato de sódio à solução ácida é a única variável que exerce influência na formação de macroporos em todas as faixas (Dp>10² nm).

Observa-se também que as concentrações mais altas da solução ácida, assim como sua interação com a variável vazão de adição, favorecem a formação de poros entre 10² e 10³ nm (figura 4), poros estes predominantes nos catalisadores comerciais de decomposição de hidrazina.

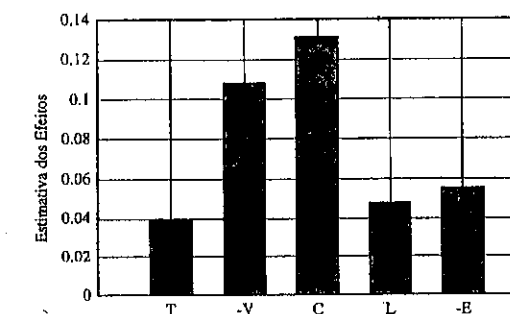


Figura 4: Gráfico da estimativa dos efeitos principais calculados para o planejamento fatorial 2^{5-2} em relação ao volume de poros com diâmetro entre 10² e 10³ nm (estimativa do erro: 0,06).

As figuras 5 e 6 indicam que poros com diâmetros entre 10³ e 5.10³ nm são gerados quando se utilizam alta temperatura, baixa vazão e menor tempo de envelhecimento.

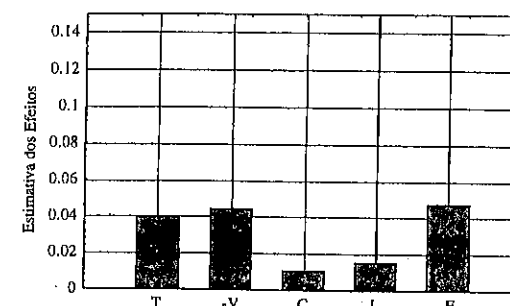


Figura 5: Gráfico da estimativa dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^{5-2} em relação ao volume de poros com diâmetro entre 10^3 e 2.10^3 nm (estimativa do erro: 0,02).

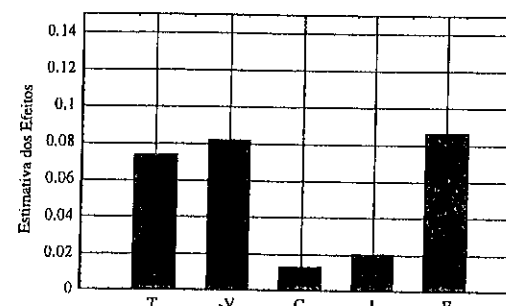


Figura 6: Gráfico da estimativa dos efeitos principais calculados para o planejamento fatorial 2^{5-2} em relação ao volume de poros com diâmetro entre 2.10^3 e 5.10^3 nm (estimativa do erro: 0,06).

Em relação à resistência mecânica dos grãos obtidos após fragmentação e separação granulométrica, não foi possível a execução de uma análise quantitativa pelos métodos convencionais devido à quantidade insuficiente e forma irregular da amostra. No entanto, os números adotados representam uma forma encontrada de estimar a resistência individual das partículas à compressão. As amostras às quais se atribuiu o valor 0 (zero), praticamente fragmentavam-se à compressão efetuada por uma espátula. As amostras que receberam o valor 2 (dois), eram extremamente resistentes a esta compressão. E aquelas com valor 1 (um) encontravam-se numa situação intermediária.

Notou-se também que poros maiores que 2.10^3 nm influem diretamente na perda de resistência mecânica do produto, como pode ser visto na tabela 2. Porém, a eliminação destes poros implica no desaparecimento também da porosidade entre 10^3 e 2.10^3 nm, conforme é mostrado nos gráficos das estimativas dos efeitos destas duas faixas de porosidade (figuras 5 e 6).

Convém ressaltar que a resistência mecânica não é um fator crítico nesta fase, uma vez que o catalisador pode adquiri-la durante a carburação.

Através do cálculo dos efeitos principais, desprezando-se as suas interações, obteve-se as seguintes equações matemáticas:

- área específica
 $AE = 11,0875 + 2,4375T - 1,2125V + 1,0625C + 1,0125L + 0,0875B$
- volume de poros entre $10^2 < Dp < 10^3$ nm,
 $VP1 = 0,5340 - 0,0016T - 0,0010V - 0,0021C + 0,0049L + 0,0184B$
- volume de poros entre $10^3 < Dp < 10^4$ nm,
 $VP2 = 0,1742 + 0,0192T - 0,0540V + 0,0655C + 0,0237L - 0,0275B$
- volume de poros entre $10^4 < Dp < 2.10^5$ nm,
 $VP3 = 0,0256 + 0,0199T - 0,0221V + 0,0051C - 0,0074L - 0,0234B$
- volume de poros com $Dp > 2.10^5$ nm,
 $VP4 = 0,0467 + 0,0367T - 0,0408V + 0,0062C - 0,0103L - 0,0427B$

Este trabalho, inicial, terá prosseguimento, buscando-se encontrar uma solução de compromisso entre o alto volume de macroporos e a boa resistência mecânica.

CONCLUSÃO

Considerando que o catalisador de decomposição de hidrazina exige a presença de macroporos e alta resistência mecânica, pode-se concluir que:

- a baixa vazão de adição do tungstato de sódio à solução ácida favorece a formação de macroporos ($Dp > 10^4$ nm).
- a alta concentração da solução ácida propicia a geração de poros com diâmetro entre 10^2 e 10^3 nm.
- poros com diâmetro superior a 2.10^3 nm comprometem significativamente a resistência mecânica do catalisador, devendo ser evitados. Caso seja necessária a presença de poros dessa grandeza, torna-se inevitável a utilização de celulose microcristalina para gerá-los.
- Para eliminar poros com diâmetro superior a 2.10^3 nm deve-se empregar baixa temperatura, alto tempo de envelhecimento e vazão elevada. Embora esta última variável reduza igualmente os poros com diâmetro entre 10^2 e 10^3 nm, tal porosidade pode ser garantida com a utilização de concentrações elevadas.

REFERÊNCIAS

1. D. Aldler, E. Dubrov e Y. Manheimer-Timnat, *Acta Astronautica*, **1975**, 613.
2. R.B. Levy e M. Boudart, *Science*, **1973**, 181.
3. J.A.J. Rodrigues et al., BR n. PI 9501616. INPI, São Paulo, 26 abr. 1995.
4. J.A.J. Rodrigues et al., BR n. PI 9501693. INPI, São Paulo, 11 maio 1995.
5. J.A.J. Rodrigues et al., em *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1995, vol.2, p.403-410.
6. J.A.J. Rodrigues, *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI, Paris, 1996.
7. S.T. Oyama, *Catal. Today*, **1992**, 170.
8. E.A. Mazulevskii et al., *Kinetika i Kataliz*, **1977**, 767.
9. B. Barros Neto, L.S. Scarminio e R.E. Bruns, *Planejamento e otimização de experimentos*, Editora da Unicamp, Campinas, 1995.

Obtenção de Extrudados de Óxido de Níbio com Controle de Volume e Distribuição de Poros

Roberta Brayner¹
José Augusto Jorge Rodrigues²
Gilberto Marques da Cruz³

RESUMO

Apresenta-se neste artigo um método de obtenção de óxido de níbio na forma de extrudados e com volume e distribuição porosa controlados. Estas características tornam esses óxidos de interesse na síntese dos carbetos e nitretos de níbio utilizados em sistemas catalíticos envolvendo reações rápidas e exotérmicas. A moldagem é efetuada com auxílio de um agente peptizante e a geração de macroporos obtida a partir da queima de moléculas poliméricas, misturadas ao óxido precursor antes da etapa de peptização.

ABSTRACT

This paper shows a preparation method for niobium oxide, in extruded shape with controlled volume and pore distribution. These characteristics make these oxides attractive as niobium carbides and nitrides precursors, which are employed in catalytic systems involving fast and exothermic reactions. The molding process is carried out with peptization's agent and the macropores generation occur from burned polymeric molecules, mixed with the precursor oxide before peptization.

INTRODUÇÃO

Átomos como carbono, nitrogênio e oxigênio, incorporados intersticialmente na estrutura dos metais de transição, produzem uma classe de compostos com propriedades físicas e químicas únicas. Tais materiais, conhecidos como (oxi)carbetos e (oxi)nitretos⁽¹⁾, apresentam características metálicas que lhes conferem propriedades catalíticas semelhantes às de diversos metais nobres, tais como irídio, platina e paládio⁽¹⁻³⁾. No entanto, o seu emprego em catálise exige que sejam preparados com alta área específica. Entre os diferentes métodos de síntese empregados, o único capaz de obter nitretos e carbetos com área específica elevada é o da redução a temperatura programada (TPR) de óxidos metálicos precursores, submetendo-os concomitantemente, a um fluxo de NH_3 ou CH_4/H_2 ^(2,4-6).

A síntese desses compostos na forma pré-moldada possibilita a sua utilização em reatores industriais, e a presença de uma estrutura macroporosa minimiza os fenômenos

¹ Aluna de Mestrado da FAENQUIL
² Docteur Ingénieur - Pesquisador do INPE
³ Docteur Ingénieur - Professor da FAENQUIL

de difusão de calor e de massa, problemas esses encontrados em reações catalíticas rápidas e exotérmicas. Um exemplo desse tipo de reação é a decomposição da hidrazina em sistemas micropropulsivos^(10,11). Baseando-se no método de Rodrigues et al.⁽⁷⁻¹¹⁾, desenvolveu-se neste trabalho um processo de moldagem envolvendo o ácido oxálico como agente peptizante. Após extrusão, a geração de macroporos é assegurada pela adição, e posterior queima, de celuloses microcristalinas misturadas ao óxido precursor antes da etapa de peptização.

EXPERIMENTAL

Três materiais, fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração-CBMM (AD-1110, AD-1111 e HY-340), foram testados como possíveis precursores para futura nitretação e carbetação. A seleção do melhor dentre esses materiais baseou-se na facilidade de peptização deste material e nas suas elevada área específica e boa resistência mecânica obtidas após o processo de moldagem e calcinação.

O método de moldagem utilizado pode ser descrito resumidamente como se segue.

Adiciona-se a solução de agente peptizante (um ácido) de maneira lenta e contínua ao óxido. Concomitantemente, este composto, na forma de pó, é macerado com auxílio de um pistilo. Após obter a "massa" redispersa (susceptível de extrusão), efetua-se a moldagem com auxílio de um dispositivo de prensagem de 5ml de capacidade e 1mm de diâmetro do orifício de saída. Depois da extrusão, o produto moldado é submetido a um tratamento que envolve as seguintes etapas: secagens a 25°C/12h, 60°C/12h, 120°C/12h e calcinação a 500°C/3h. Em seguida corta-se o material em pequenos cilindros de 1 a 2mm de comprimento. Após o corte dos extrudados, coloca-se o material em um equipamento denominado esferoidizador, mostrado esquematicamente na figura 1

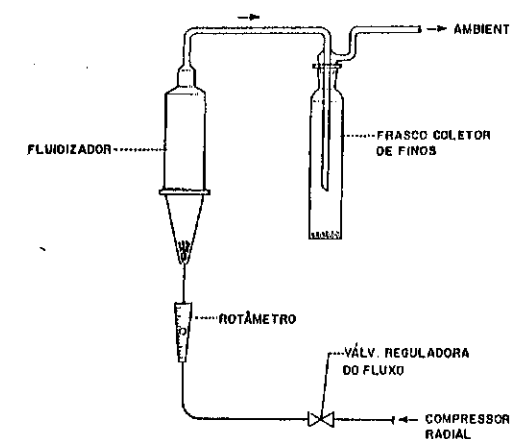


Figura 1 - Esferoidizador de partículas

De maneira sucinta, tal dispositivo é constituído de um recipiente de vidro na forma de cone (fluidizador) dentro do qual coloca-se o material que deve ser esferoidizado. O ar é introduzido na parte inferior do cone, fazendo com que o material comporte-se como um leito fluidizado, condição intermediária entre o leito estático e o transporte pneumático. O atrito gerado pelos choques entre as partículas, e entre estas e as paredes do recipiente, torna possível a esferoidização do material. As principais variáveis dessa etapa são o tempo de fluidização e a vazão do fluido empregado. Neste trabalho utilizaram-se vazões de ar da ordem de 1 l/min ($P=1\text{atm}$, $T=25^\circ\text{C}$) e tempos de fluidização entre 1 e 5h.

Visando otimizar a resistência mecânica dos materiais obtidos, utilizou-se também a técnica de autoclavagem. As condições de autoclavagem escolhidas em função dos limites impostos pelo equipamento, foram as seguintes: pressão absoluta de 3atm, temperatura de 120°C e tempo de autoclavagem de 6 horas.

Uma formulação típica constituiu-se de 10 a 20g do óxido e 10 a 20ml de ácido.

A redispersão parcial (peptização) do óxido foi realizada em duas etapas. A primeira, em autoclave, na presença de excesso do agente peptizante, durante 6h a 120°C . Na segunda, após secagem visando remover o excesso de solução, o produto obtido foi novamente redisperso adicionando-se gota a gota uma solução de ácido ao composto de nióbio contendo ou não celulose e, concomitantemente, foi efetuada uma moagem com auxílio de um pistilo. Foram utilizados dois tipos de celulose, uma solúvel (methocel J12ms) e outra insolúvel em água (Microcel-celulose microcristalina). Os teores desses polímeros na mistura com o óxido variaram de 5 a 15% em peso.

Os materiais, em suas diferentes etapas de preparação foram caracterizados pelas seguintes técnicas: difração de raios-x, análise térmica diferencial, porosimetria de mercúrio e adsorção física de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das caracterizações preliminares indicaram o material HY-340 como sendo o melhor precursor de carbetos e nitretos de nióbio, material este amorfo e conseqüentemente de mais fácil peptização, além de ter sido ele o que apresentou maior área superficial específica ($35\text{m}^2/\text{g}$). A tabela 1 apresenta os diferentes ensaios de peptização efetuados com o material HY-340, visando definir quais condições de peptização conduzem a uma melhor resistência mecânica. Esses ensaios efetuados a temperatura ambiente, serviram para definir o ácido oxálico como agente peptizante na concentração de 15%.

Tabela 1
Métodos de peptização

Amostra	Ácido	Massa de óxido(g)	Tempo de peptização (min.)	Solução consumida	Resistência mecânica (u.a.)
HY-340	5% Ác. Oxálico	5,0	16,0	1,9	1
HY-340	10% Ác. Oxálico	4,0	40,0	1,6	1
HY-340	10% HCl	5,0	7,0	1,6	1
HY-340	10% Ác. Acético	2,5	12,0	0,8	1
HY-340	10% Ác. Nítrico	2,5	6,0	0,9	1
HY-340	15% Ác. Oxálico	2,5	60,0	4,1	2
HY-340	25% Ác. Acético	2,5	10,0	0,8	1

Mesmo tendo sido obtido um produto de boa resistência mecânica com a técnica descrita anteriormente, decidiu-se investigar o emprego de autoclavagem, com o intuito de otimizar tal resistência, pois este é um parâmetro de grande importância quando do uso de nitretos ou carbetos em micropropulsor, dadas as severas condições nele existentes durante a decomposição da hidrazina. A tabela 2, apresentada a seguir, resume as diferentes condições experimentais empregadas durante a etapa de peptização, com emprego de autoclavagem.

Tabela 2
Condições experimentais de peptização em autoclave

Amostra	Ác.oxálico	Massa HY-340	Peptização	
			Celulose ^b	Tempo peptização
AC-1	4,5ml	20g	15%methocel J12ms	15min
AC-2	4,4ml	20g	15%microcel-celulose microcristalina	14,5min
AC-3 ^a	3,1ml	10g	15%celulose microcristalina	12min
AC-4	2,0ml	20g	5%methocel J12ms	10min
AC-5	1,9ml	20g	5%celulose microcristalina	9min
AC-6	2,0ml	20g	3%celulose microcristalina 2%methocel	10min
AC-7	1,8ml	20g	3%methocel 2%celulose microcristalina	9min
AC-8	2,0ml	20g	não	5min
AC-9	2,0ml	20g	10%methocel	9min
AC-10	3,9ml	20g	10%celulose microcristalina	10min
AC-11	4,5ml	20g	5%methocel 5%celulose microcristalina	9,5min

a - A autoclavagem foi efetuada em presença de celulose

b - Porcentagem em relação à massa de óxido.

As tabelas 3 e 4 e a figura 2 resumem os principais dados de caracterização dos óxidos precursores, preparados com emprego de autoclavagem

Tabela 3
Resultados de caracterização de resistência mecânica e de volume de poros

Amostra	Resistência Mecânica (u.a.)	Dp<10 ³ Å	10 ³ <Dp<10 ⁴ Å	10 ⁴ <Dp<10 ⁵ Å	10 ⁵ <Dp<2.10 ⁵ Å	2.10 ⁵ <Dp<5.10 ⁵ Å	TOTAL (cm ³ /g)
HY - 340	pó	2,6	8,6	68,9	9,8	10,1	0,386
HY - 340*	pó	4,8	6,9	70,4	8,9	8,9	0,291
AC-1	1	1,3	25,1	50,8	11,9	10,9	0,311
AC-2	1	3,5	12,1	40,4	12,1	31,9	0,282
AC-3	1	7,5	11,1	45,4	11,1	25,0	0,280
AC-4	2	9,5	36,0	28,0	15,3	11,1	0,189
AC-5	2	3,9	7,9	68,4	19,7	0,0	0,076
AC-6	2	20,3	16,3	34,1	25,2	4,1	0,123
AC-7	2	12,0	23,0	29,7	11,0	24,4	0,209
AC-8	3	3,3	53,3	43,3	0,0	0,0	0,060
AC-9	2	9,3	39,0	30,8	8,1	12,8	0,172
AC-10	2	11,4	7,3	39,9	24,4	17,1	0,193
AC-11	2	8,3	18,7	34,0	12,9	26,1	0,241

*Calcinação a 400°C

Com base nos resultados da tabela 3 podemos observar que:

- As amostras AC-1, AC-2 e AC-3 têm resistência mecânica baixa devido ao crescimento do volume de poros total concentrado em poros com Dp>10³Å. Tais resultados são devidos ao emprego de 15% de celulose não solúvel, teor esse muito elevado;
- a celulose solúvel favorece o aumento da mesoporosidade e melhora a distribuição dos poros (amostras AC-4 e AC-9);
- a celulose insolúvel favorece o aumento da macroporosidade mas a distribuição de poros não é muito homogênea (amostras AC-5 e AC-10); e
- a amostra AC-11 é o melhor dos materiais precursores preparados com celulose, por atender ao compromisso entre resistência mecânica e melhor distribuição dos diâmetros de poros, a qual facilita a difusão dos gases durante a decomposição da hidrazina. Tal amostra foi preparada com o emprego de uma mistura de celuloses solúvel e insolúvel.

A tabela 4 mostra a evolução da área específica dos melhores materiais obtidos com celulose, comparados ao material sem celulose:

Tabela 4
Evolução da área específica

Material	Área Específica-Sg (m ² /g)
AC-8	29
AC-9	43
AC-11	36

Observa-se que houve um aumento de área com a adição da celulose
Na figura 2 é mostrada uma análise de DRX de dois materiais preparados com e sem celulose, representativos dos demais.

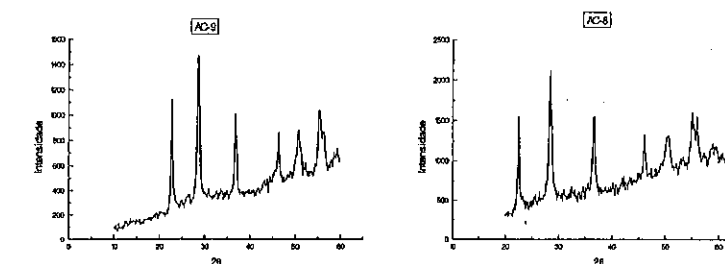


Figura 2 - Difratomogramas de extrudados com e sem celulose

Observa-se que a adição de celulose e a sua queima (500°C/3h) não interferem com a obtenção de uma excelente estrutura cristalina do óxido, mesmo com emprego de uma temperatura relativamente baixa.

CONCLUSÕES

- A adição de celulose durante o processo de moldagem do óxido de nióbio não modifica a estrutura cristalina final desse material.
- A estrutura microporosa é ligeiramente afetada com a adição de celulose. Esse fenômeno pode ser observado pelo aumento na área específica do material.
- A presença de celulose gera estruturas mais macroporosas, o que possibilita o uso desses materiais como precursores de carbetos e nitretos que serão utilizados na decomposição catalítica da hidrazina em micropropulsor onde as condições reacionais são controladas por difusão.
- O melhor compromisso entre alta resistência mecânica e boa distribuição do volume de poros foi obtida com o emprego de uma mistura de duas celuloses, uma solúvel e outra insolúvel.

AGRADECIMENTOS

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP
- Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
- À Companhia Siderúrgica Nacional - CSN
- À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM

REFERÊNCIAS

- 1 - OYAMA, S.T. "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", Catal Today 15, 179-200, 1992.
- 2 - OYAMA, S.T. "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", Catal Today 15, 179-200, 1992.
- 3 - LECLERCQ, L. et alii "Surfaces Properties and Catalysis by Non Metals"; J.P. Bonnelle; B. Delmon and Derouane, Eds., 433p, Reidel, Dordrecht, 1983.

- 4 - VOLPE, L.; BOUDART, M.; J. Solid State Chem. 59, 332, 1985.
- 5 - OYAMA, S.T.; SCHLATTER, J.C.; METCALFE, J.E.; LAMBERT, J.M.; Ind. Eng. Chem. Res. 27 (9), 1639.
- 6 - SHIN, C.H.; BUGLI, G.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; J. Solid State Chem. 95, 145-155, 1991.
- 7 - RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; BUGLI, G. "Carbetos e Nitretos de Elementos de Transição com Porosidade Controlada", Patente PI 9501693-INPI, 1995.
- 8 - _____. "Geração de Macroporos em Extrudados de Carbetos e Nitretos de Molibdênio e Tungstênio por Adição de Celulose", In : Seminário Brasileiro de Catálise, 8, Nova Friburgo-RJ, 13-15 set. 1995, Anais...vol II, p.403-410.
- 9 - RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M.; HINCKEL, J.N.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. "Carbetos e Nitretos de Elementos de Transição Aplicados na Decomposição da Hidrazina", Patente PI 9501616-INPI, 1995.
- 10 - DJÉGA-MARIADASSOU, G; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M. "Catalytic Decomposition of Hydrazine over Oxinitrides and Oxycarbides of early Transition Metals for Satellite Propulsion", In Pacificen 95 Symposium on Transition Metal Carbides and Nitrides, Honolulu, dezembro, 1995.
- 11 - RODRIGUES, J.A.J. "Décomposition de l'hydrazine sur des carbures et nitrides de molybdène et tungstène - Application aux micropropulseurs de satellite", Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, França, maio, 1996.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Dispersão e Distribuição de Tamanhos das Partículas Metálicas em Catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃

Nelson Mariano da Fonseca¹
 Gerald Djega-Mariadassou²
 Jean Marie Manoli³
 Judith Feleman⁴
 David dos Santos Cunha⁵
 Gilberto Marques da Cruz⁶

RESUMO

Catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃ (3 a 9% de teor metálico total) foram preparados por dois métodos: impregnações incipientes sucessivas e coimpregnação incipiente. Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de H₂ e microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução. Os resultados mostraram que a escolha do método de preparação, das proporções em peso dos metais e até mesmo a sequência de sua deposição são fatores que conduzem a materiais muito distintos entre si.

ABSTRACT

Pt-Rh/Al₂O₃ catalysts were prepared by incipient successive impregnation or coimpregnation. The characterization was achieved by H₂ chemisorption and transmission electron microscopy. It was verified that the method of preparation, the ratio of weight metals and the sequence of deposition are factors that conduct to very distinct catalysts.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores metálicos suportados são usados em grande escala no refino de petróleo, conversão dos gases de exaustão de veículos automotores, hidrogenação do monóxido de carbono entre muitos outros processos⁽¹⁾. É sabido da literatura que catalisadores bimetalícos suportados, combinando metais do grupo VIII por diversos métodos de preparação e em diferentes proporções, têm proporcionado um grande aumento na eficiência no controle de poluição oriunda de motores a explosão⁽²⁾. Dentre estes catalisadores, destacam-se os catalisadores bimetalícos de Pt-Rh suportados⁽³⁾.

O objetivo deste trabalho é o de investigar quais as condições de preparação que levam a uma boa dispersão do metal e a uma distribuição relativamente estreita dos tamanhos das partículas metálicas, mesmo para teores metálicos totais tão elevados quanto aqueles de até 9% em peso.

¹ Mestre em Ciências, aluno de Doutorado - PUC/RJ.

² Doutor, Prof. da Uni. de Paris VI - França.

³ Doutor, Prof. da Uni. de Paris VI - França

⁴ Doutora, Prof. da PUC/RJ.

⁵ Doutor, Pesquisador Titular do INPE/SP

⁶ Doutor, Prof. da FAENQUIL/SP

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos catalisadores

Catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, contendo 1, 2, 3, 4, 6 ou 9% de metal em peso, foram preparados pelo método de impregnação incipiente, empregando a alumina γ - Al 111-71 (área específica total: $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros: $0,90 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$), fornecida pela Rocco do Brasil, previamente ativada com uma calcinação ao ar a 873 K por 4 horas. Soluções de H_2PtCl_6 e RhCl_3 com acidez livre de 0,5 N foram empregadas. Após a impregnação, os materiais foram secados ao ar, em estufa, a 383 K por 1/2 hora e, posteriormente, submetidos a redução sob fluxo de H_2 , por 2 horas com a temperatura elevando-se lentamente até 423 K e, depois, mais rapidamente até 673 K, sendo mantida neste valor por mais 4 horas.

Os catalisadores bimetalícos foram preparados por dois diferentes métodos: i - impregnações sucessivas - catalisadores monometalícos contendo 1, 2, 3, 4 ou 6% de Pt ou de Rh, já reduzidos, sofreram uma segunda impregnação, com solução precursora do segundo metal, Rh ou Pt, após o que tais materiais voltaram a sofrer um novo tratamento térmico, idêntico ao primeiro. As razões mássicas do primeiro metal (M_1) para o segundo metal (M_2) foram $M_1/M_2 = 1/2$ e $2/1$. Os percentuais em peso total de metais nesses catalisadores foram de 3, 6 e 9%; ii - coimpregnação - catalisadores bimetalícos, de composições idênticas àquelas dos materiais bimetalícos preparados por impregnações sucessivas (teores metálicos totais de 3, 6 e 9%, com razões em peso M_1/M_2 iguais a $1/2$ e $2/1$), foram preparados empregando uma única impregnação de uma mistura das soluções precursoras de Pt e Rh. Após a impregnação, os catalisadores sofreram tratamentos térmicos idênticos ao empregados com os materiais monometalícos.

2.2 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por: quimissorção de H_2 a 298 K e microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução.

As adsorções químicas foram efetuadas em um aparelho volumétrico clássico, após o seguinte tratamento: H_2 ($60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) a 673 K por 1 hora; He ($60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) a 673 K por 1 hora e vácuo secundário ($0,13 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$) por 1/2 hora a temperatura ambiente (298 K).

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão foi efetuada em um aparelho marca JEM 120, pertencente à Universidade de Paris VI. Os aumentos foram de 330.000 vezes e as fotos foram ampliadas quatro vezes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 resume os principais resultados obtidos na caracterização dos catalisadores monometalícos, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por quimissorção de H_2 . A estequiometria de adsorção assumida foi de um átomo de hidrogênio por átomo de metal na superfície ($\text{H}/M_s = 1$).

Dos resultados experimentais apresentados na tabela 1, pode-se observar que:

- os catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam valores de dispersão em torno de 30%;

- os catalisadores $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam valores de dispersão em torno de 4%; e

- a dispersão do ródio sobre a alumina é muito menor que aquela da platina sobre o mesmo suporte. Tal conclusão está de acordo com aquela de Fiedorow et alii⁽⁴⁾, que compararam as taxas de sinterização de Pt, Ir e Rh sobre alumina, em atmosferas de H_2 e O_2 . Esses autores observaram que, sob O_2 , Rh mostra-se mais estável que Pt, enquanto que sob H_2 a Pt mostra-se mais estável.

Tabela 1 - Caracterizações dos catalisadores monometalícos, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtidas por quimissorção de H_2 .

Catalisador	%Pt	%Rh	$D_{(\%)}$ ^(a)	\bar{d}_{pQH} (nm) ^(b)
3Pt	3,0	-	35,1	2,6
4Pt	4,0	-	29,3	3,1
6Pt	6,0	-	27,6	3,3
3Rh	-	3,0	5,6	16,4
4Rh	-	4,0	3,7	24,8
6Rh	-	6,0	2,2	41,9

(a) dispersão do metal, em percentagem; (b) \bar{d}_p = diâmetro médio de partículas, ($92/D_{(\%)}$), em nm.

As tabelas 2 e 3 apresentam a composição e os resultados de caracterização por quimissorção de H_2 dos catalisadores Pt-Rh/ Al_2O_3 preparados por impregnações sucessivas e coimpregnação.

Tabela 2 - Caracterização dos catalisadores bimetalícos preparados por impregnações sucessivas.

Catalisador	%Pt	%Rh	$D_{(\%)}$	\bar{d}_{pQH} (nm)
2Pt-1Rh ^(a)	2,0	1,0	5,1	18,0
4Pt-2Rh ^(a)	4,0	2,0	20,7	4,4
6Pt-3Rh ^(a)	6,0	3,0	18,3	5,0
1Pt-2Rh ^(a)	1,0	2,0	10,7	8,6
2Pt-4Rh ^(a)	2,0	4,0	6,1	15,1
3Pt-6Rh ^(a)	3,0	6,0	8,0	11,5
2Rh-1Pt ^(b)	1,0	2,0	13,5	6,8
4Rh-2Pt ^(b)	2,0	4,0	14,4	6,4
6Rh-3Pt ^(b)	3,0	6,0	4,2	21,9
1Rh-2Pt ^(b)	2,0	1,0	11,9	7,7
2Rh-4Pt ^(b)	4,0	2,0	10,0	9,2
3Rh-6Pt ^(b)	6,0	3,0	26,6	3,4

Observações sobre a sequência de deposição dos metais:

(a) primeiramente Pt e, após, Rh;

(b) primeiramente Rh e, após Pt.

Tabela 3 - Caracterização dos catalisadores bimetalícos preparados por coimpregnação.

Catalisador	%Pt	%Rh	D(%)	\bar{d}_{pQH} (nm)
2Pt+1Rh(co)	2,0	1,0	19,3	4,8
4Pt+2Rh(co)	4,0	2,0	16,6	5,5
6Pt+3Rh(co)	6,0	3,0	9,9	9,3
1Pt+2Rh(co)	1,0	2,0	7,4	12,4
2Pt+4Rh(co)	2,0	4,0	14,7	6,3
3Pt+6Rh(co)	3,0	6,0	12,0	7,7

Observando-se os valores de dispersão existentes nas tabelas 2 e 3, verifica-se que:

- a introdução da platina após o ródio leva, na maioria das preparações, a uma maior dispersão da fase metálica;
- qualquer que tenha sido a sequência de deposição dos metais, a razão Pt/Rh = 2 conduz em geral a maiores dispersões da fase metálica do que a razão Pt/Rh = 1/2; e
- tanto os catalisadores bimetalícos preparados por impregnações sucessivas quanto os catalisadores preparados por coimpregnação, apresentam dispersões compreendidas entre os limites de 4 e 30%, limites esses semelhantes àqueles apresentados pelos catalisadores monometálicos.

A tabela 4, apresentada a seguir, mostra o efeito do aumento da temperatura de redução, de 673 K para 773 K, sobre a dispersão dos catalisadores bimetalícos com teores totais de 6%, preparados por impregnações sucessivas e coimpregnação. Tais materiais foram selecionados por serem representativos dos demais.

Tabela 4- Caracterizações de catalisadores bimetalícos reduzidos a 773 K.

Catalisador	%Pt	%Rh	D(%)	\bar{d}_{pQH} (nm)
4Pt-2Rh	4,0	2,0	8,8	10,4
2Pt-4Rh	2,0	4,0	6,1	15,2
4Rh-2Pt	2,0	4,0	1,5	62,8
2Rh-4Pt	4,0	2,0	5,4	17,0
4Pt+2Rh(co)	4,0	2,0	16,2	5,7
2Pt+4Rh(co)	2,0	4,0	6,8	13,4

Da comparação dos resultados apresentados nas tabelas 2, 3 e 4, pode-se verificar que a maioria dos catalisadores bimetalícos apresentou uma queda acentuada

na dispersão, o que significa certamente ter ocorrido um processo de sinterização da fase metálica, quando da redução a 773 K, em comparação àquela de 673 K.

Com o objetivo de complementar as informações obtidas das caracterizações por volumetria de gases, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão em oito catalisadores, todos eles bimetalícos.

A tabela 5 apresenta os resultados de distribuição dos tamanhos das partículas metálicas, para os catalisadores caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os três primeiros catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, tiveram a platina como primeiro metal a ser depositado sobre a alumina. O catalisador 4Pt-2Rh possui um teor metálico total de 6% e suas partículas têm a tendência a apresentar dimensões pequenas, características do catalisador 4Pt, pelo favorecimento de uma boa dispersão do segundo metal a ser introduzido, o ródio. Em outras palavras, quando introduzida numa primeira impregnação, a platina tende a favorecer uma dispersão do ródio. Este efeito, no entanto, parece restrito a um teor metálico total de até 6%, já que no caso dos catalisadores 6Pt-3Rh e 3Pt-6Rh, ambos com 9% de metal, a tabela 5 mostra uma diminuição drástica da população de partículas com $d_p \leq 1$ nm, e o crescimento das populações de maiores diâmetros, inclusive aquelas com $d_p > 10$ nm, e até mesmo $d_p > 50$ nm.

Tabela 5 - Distribuição dos tamanhos das partículas metálicas, obtidas por MBT.

Catalisador	Número de partículas	Porcentagem das Partículas				
		$d_p \leq 1$ (nm)	$1 < d_p \leq 3$ (nm)	$3 < d_p \leq 10$ (nm)	$10 < d_p \leq 50$ (nm)	$d_p > 50$ (nm)
4Pt-2Rh	999	93,9	5,9	0,2	-	-
6Pt-3Rh	1740	6,2	71,3	21,1	1,4	-
3Pt-6Rh	868	-	56,4	41,4	2,1	0,1
6Rh-3Pt	474	-	16,0	55,5	28,0	0,5
3Rh-6Pt	596	71,8	27,5	0,5	0,2	-
4Pt+2Rh(co)	1860	86,2	6,7	6,1	0,05	-
6Pt+3Rh(co)	781	9,5	58,1	25,9	6,5	-
3Pt+6Rh(co)	447	74,4	18,4	4,1	3,0	-

No caso dos catalisadores preparados com o ródio sendo depositado antes da platina, o fenômeno da platina em favorecer a dispersão do ródio não parece limitado a um teor metálico total de 6%, já que os catalisadores 6Rh-3Pt e 3Rh-6Pt têm 9%. O primeiro deles apresenta a maioria de suas partículas com grandes dimensões, o que não é apenas o resultado de uma má dispersão do primeiro metal, ródio, mas também da não formação de pequenas partículas de platina, o segundo metal. Em outras palavras, no caso do material 6Rh-3Pt, não ocorre uma boa dispersão da platina quando da segunda impregnação. Quando da inversão desses teores metálicos, para 3Rh-6Pt, o fenômeno observado é o oposto, com a platina redispersando o ródio quando do segundo tratamento térmico sob H_2 .

Pode-se deduzir, portanto, que no caso das preparações por impregnações sucessivas, os seguintes parâmetros favorecem a uma maior dispersão da fase metálica:

- Catalisadores Pt-Rh
 - maior teor de Pt que de Rh; e
 - teor metálico total de até 6%.
- Catalisadores Rh-Pt
 - maior teor de Pt que de Rh.

A figura 1 apresenta a fotomicrografia do catalisador 3Rh-6Pt, como exemplo de uma excelente dispersão obtida para um catalisador contendo um teor metálico total de 9%.



Figura 1 - Fotomicrografia do catalisador 3Rh-6Pt. Ampliação: 2 x 330.000 vezes.

Os resultados da tabela 5, referentes aos catalisadores preparados por coimpregnação, são de interpretação mais difícil, pois pelo fato dos precursores dos dois metais serem introduzidos juntos numa única impregnação, seria de se esperar que o metal presente em maior proporção fosse aquele a influir mais no estado de dispersão da fase metálica. Isto efetivamente ocorre com o material 4Pt+2Rh(co) mas, com os catalisadores 6Pt+3Rh(co) e 3Pt+6Rh(co) observa-se o contrário. É possível que, como no caso dos catalisadores Pt-Rh preparados por impregnações sucessivas, o teor metálico total de 9% interfira com o papel da platina em favorecer a dispersão da fase metálica.

Pode-se inferir dos resultados discutidos acima que os catalisadores bimetalícos de elevados teores, preparados por coimpregnação, apresentam propriedades texturais que se mostram extremamente sensíveis aos parâmetros de preparação, não sendo possível no presente momento discernir qual deles é o mais importante.

A tabela 6 apresenta uma comparação dos valores de diâmetro médio das partículas metálicas calculadas por MET, com os valores correspondentes fornecidos pela quimissorção de H₂. Três diferentes valores da dimensão característica média (\bar{d}_p), obtidos por MET, são fornecidos, tendo sido calculados a partir do comprimento (L), área (A) ou volume (V) das partículas.

Tabela 6 - Resultados de caracterização de catalisadores bimetalícos por MET e sua comparação com aqueles obtidos por quimissorção de H₂.

Catalisador	$\bar{d}_{pL}(nm)^{(a)}$	$\bar{d}_{pA}(nm)^{(b)}$	$\bar{d}_{pV}(nm)^{(c)}$	$\bar{d}_{pQH}(nm)^{(d)}$
4Pt-2Rh	0,8	1,1	3,4	4,4
6Pt-3Rh	2,9	5,1	10,7	5,0
3Pt-6Rh	3,8	10,5	19,6	11,5
6Rh-3Pt	9,2	15,2	27,4	21,9
3Rh-6Pt	1,0	1,5	4,2	3,4
4Pt+2Rh(co)	0,9	2,6	6,7	5,5
6Pt+3Rh(co)	5,5	12,5	17,0	9,3
3Pt+6Rh(co)	1,6	12,0	29,3	7,7

(a) determinado pela equação: $\frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$; (b) determinado pela equação: $\frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i}$;

(c) determinado pela equação: $\frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$; (d) determinado pela equação: $92/D_{(H_2)QH}$.

Verifica-se que, para 4 dos 8 catalisadores analisados, há uma concordância razoável entre os valores de \bar{d}_{pV} com aqueles obtidos por quimissorção de hidrogênio (\bar{d}_{pQH}).

No caso dos catalisadores 6Pt-3Rh, 3Pt-6Rh, 6Pt+3Rh(co) e 3Pt+6Rh(co) a melhor concordância se dá com \bar{d}_{pA} , principalmente porque uma boa concordância da caracterização por quimissorção de H₂ com \bar{d}_{pV} só ocorre quando a distribuição dos tamanhos de partículas é estreita, o que não é o caso desses 4 materiais.

Dos resultados apresentados acima pode-se dizer que, a razoável concordância entre os valores de \bar{d}_p obtidos por quimissorção de H_2 , com aqueles de \bar{d}_{pV} ou \bar{d}_{pA} , obtidos por MET, é resultado da existência ou não de uma distribuição estreita dos tamanhos das partículas metálicas.

A composição das partículas metálicas, obtidas pelo emprego dos diferentes métodos de preparação utilizados nesta investigação, será discutida em trabalho posterior.

4. CONCLUSÕES

Do que foi discutido neste trabalho pode-se concluir que:

- os resultados obtidos por quimissorção de H_2 indicam que a platina se dispersa muito mais sobre a alumina ($\approx 30\%$) do que o ródio ($\approx 4\%$), para teores metálicos de 3 a 6%, em catalisadores monometálicos;

- catalisadores bimetalicos sofrem um acentuado processo de sinterização, quando a redução sob H_2 é efetuada a 773 K;

- os valores obtidos de \bar{d}_{pQH} e de \bar{d}_{pV} ou \bar{d}_{pA} são suficientemente coerentes para mostrar que os catalisadores bimetalicos são muito diferentes entre si, em função do métodos de preparação empregados;

- quando do emprego das impregnações sucessivas, a introdução de Rh antes de Pt conduz a materiais bimetalicos geralmente mais dispersos do que quando da utilização da sequência inversa de adição dos metais; e

- além da sequência de adição dos metais, os parâmetros que mais influem na dispersão da fase metálica em catalisadores bimetalicos, são: teor metálico total e a proporção em peso de Rh e Pt.

REFERÊNCIAS

1. B. C. Gates, Chem. Rev., 1995, 95.
2. T. Kreuzer, E. S. Lox, D. Lindner e J. Leyer, Catal. Today, 1996, 29.
3. T. Wang e I. Schmidt, J. Catal., 1981, 70.
4. R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahov e S. E. Wanke, J. Catal., 1978, 51.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de Shift de CO

- Esteban L. Moreno¹
- Marcio Nele¹
- Heloysa M. C. Andrade²

RESUMO

Catalisadores de cobre suportados em aluminato de zinco foram preparados neste trabalho e testados sob a reação de *shift*. O método de preparação e tratamento térmico do suporte exercem grande influência sobre as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores. As melhores atividades foram alcançadas combinando-se alta área específica e cristalinidade das fases do tipo espinélio de aluminato de zinco. O incremento do teor de cobre e a formação de compostos de cálcio sobre a superfície do suporte contribuem para a sua diminuição. Os resultados obtidos sugerem que o suporte aluminato de zinco desempenha um papel importante no catalisador de *shift*.

ABSTRACT

Copper catalysts supported on zinc aluminate were prepared and tested for the water gas shift reaction. The textural and structural properties of the catalysts are greatly influenced by the preparation methods and thermal treatments of the supports. Higher activities were achieved using high surface area and well crystalized zinc aluminate supports. High copper contents and formation of calcium surface compounds were observed to decrease the catalytic activity. The obtained results suggest that the zinc aluminate support plays an important role for the tricomponent water gas shift catalyst.

INTRODUÇÃO

Um dos principais processos de eliminação de monóxido de carbono das correntes de gases industriais é a reação de *shift*. A reação de *shift* é usualmente realizada em duas etapas: a alta temperatura ou HTS (*High Temperature Shift Reaction*) e baixa temperatura ou LTS (*Low Temperature Shift Reaction*), sendo esta objeto deste estudo. O catalisador industrial para esta reação (LTS) é usualmente mássico, de composição Cu/ZnO/Al₂O₃, porém, neste trabalho, optou-se investigar catalisadores de cobre suportados em aluminato de zinco de forma a investigar o sítio ativo em um sistema mais definido.

¹ Programa de Engenharia Química, COPPE - UFRJ

² Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica - UFBA

O aluminato de zinco sob condições adequadas, adquire uma estrutura de nome espinélio. A composição esperada é ZnAl_2O_4 (aluminato de zinco), cujas principais características são a alta estabilidade térmica, ao ataque pelo vapor d'água e a baixa área específica. A composição do gás, a temperatura de calcinação e a natureza dos componentes são fatores determinantes para a formação desta estrutura.

O espinélio é um produto natural da calcinação da hidrotalcita (ex.: $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}$), esta normalmente formada durante a reação de coprecipitação, além de outras estruturas em função das condições de preparação. Quando a temperatura de calcinação não é suficientemente alta, forma-se o chamado espinélio-não-estequiométrico, na qual um excesso de íons divalentes (ZnO) fica retido ao longo do espinélio formado pela decomposição dos ânions¹.

Suportes do tipo espinélio também podem ser preparados por reação em estado sólido^{2,3}. Neste, a ausência de um meio líquido como veículo da reação é compensado pela elevação da temperatura, favorecendo o aumento da vibração dos átomos constituintes, o que propicia a reação de formação, no caso, do espinélio.

Trabalhos utilizando catalisadores suportados em espinélios, em especial, de aluminatos de zinco são raros na literatura. Porém, inúmeros artigos relacionam a presença de espinélios na forma não estequiométrica, principalmente os de aluminato de zinco, em várias reações, inclusive a reação de *shift*.

O objetivo deste trabalho é examinar os métodos de produção e otimização de suportes com estruturas do tipo espinélio de aluminato de zinco, investigando as propriedades dos suportes e catalisadores produzidos através de diversas técnicas. Utilizando-se catalisadores suportados como modelo para a reação de *shift*, pretende-se aprofundar acerca da natureza das interações entre os componentes do catalisador.

EXPERIMENTAL

• Preparação dos suportes e catalisadores

Em todos os suportes preparados, as quantidades de zinco e alumínio foram colocadas em proporções estequiométricas tais que correspondessem à razão 1:2 (Zn:Al) respectivamente. Os suportes foram preparados segundo dois métodos. No primeiro método, reação em estado sólido, os precursores dos metais foram postos em contato e reagiram a uma temperatura elevada (950°C). No segundo método, uma solução de carbonato de amônio (20% m/m) foi adicionada concomitante à solução de nitrato dos metais de forma a manter o pH de precipitação constante e igual a 8,0. Após um período de maturação, as amostras foram rapidamente lavadas com água deionizada, secas à vácuo e finalmente calcinadas em diversas temperaturas. Foi também avaliada a adição de um terceiro elemento ao suporte, o cálcio, com o papel de promotor textural.

O cobre foi introduzido por impregnação à seco sobre o suporte durante 24 horas em temperatura ambiente. Em seguida, o excesso de água foi retirado em evaporador rotativo sob pressão reduzida, após em estufa, moldos e calcinados a diferentes temperaturas, sempre por 24 horas.

• Caracterização

A análise textural foi realizada pelo método BET, usando um aparelho CG2000, após pré-tratamento das amostras a 150°C por 3 horas sob N_2 . A detecção de poros entre 30 e 10.000.000 ângstrons (meso e macroporos) foi realizada por porosimetria de mercúrio em um equipamento Autopore II 9220 V3.03. A análise qualitativa das estruturas dos suportes e catalisadores foi realizada por DRX utilizando um difratômetro da marca Rigaku, com tubo de cobre de radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54051$. A área metálica do Cu foi estimada por quimissorção de N_2O , assumindo-se a densidade atômica do cobre de $1,41 \times 10^5$ átomos/cm²⁴. As análises químicas dos suportes e catalisadores foram realizadas através de absorção atômica em um equipamento ICP-AAS. Os perfis de redução (TPR) foram obtidos utilizando-se um sistema montado no próprio laboratório. Espectroscopia FTIR também foi utilizada na identificação dos precursores dos catalisadores e suportes.

• Atividade Catalítica

A reação de *shift* foi efetuada em reator de vidro sob pressão atmosférica. As amostras de catalisador (50 mg) eram secas em atmosfera inerte a 150°C no reator, a seguir foram ativadas com uma mistura de 3% H_2/N_2 sob um fluxo de 20 mL/min a 210°C por 2 horas (taxa 3K/min). A temperatura de reação foi de 210°C sob um fluxo de 20 a 30 mL/min. A composição do gás seco foi 3% de CO em N_2 , com razão de vapor/gás de 0,30. A reprodutibilidade do teste microcatalítico foi inferida através de análise em triplicata da conversão de monóxido de carbono. O desvio padrão situou-se em $\pm 0,10 \times 10^{-2}$ mol/g.h para 95% de confiança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Preparação e caracterização dos suportes

Nos suportes preparados por reação em estado sólido, a estrutura cristalina analisada por DRX demonstrou claramente a formação do espinélio de aluminato de zinco. Porém, a área específica deste suporte foi bastante reduzida, com um valor aproximado de apenas 5m²/g.

Para avaliar-se o comportamento térmico dos suportes obtidos pelo método de coprecipitação, uma mesma amostra foi calcinada a diferentes temperaturas. Os perfis cristalinos indicados na Figura 1 relacionam as mudanças de fase e de cristalinidade ocorridas nos suportes.

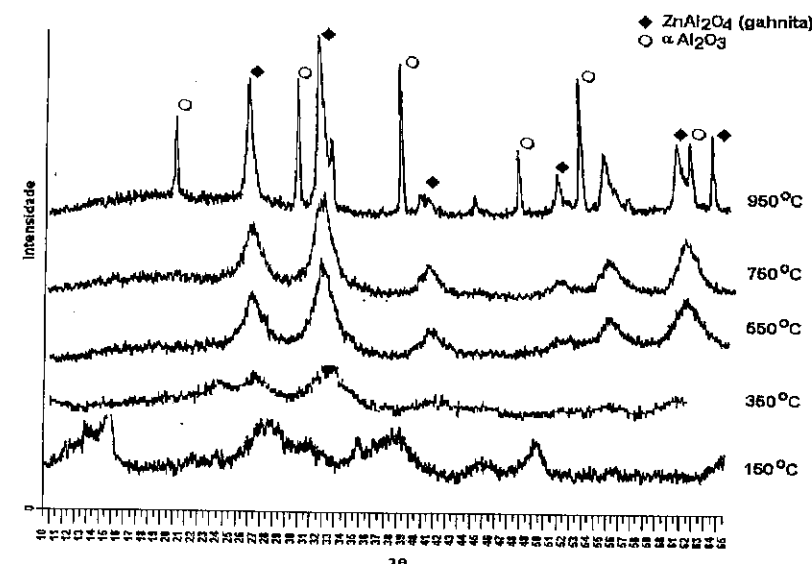


Figura 1: Estrutura de formação de fases do SUP02 X Temperatura de calcinação

A temperatura de 150°C, correspondente ao precursor somente seco em estufa, a estrutura é pobremente cristalina, porém apresenta indicações da presença da fase do tipo hidrotalcita³. Esta estrutura é formada por camadas de hidróxido de alumínio-zinco do tipo brucita, com ânions CO_3^{2-} intercalados, neutralizando as cargas residuais, conforme comprovado pelas espectros de infravermelho nas bandas entre 1400 cm^{-1} , atribuídos aos carbonatos residuais⁴. Não foi verificada a presença de nitratos ligados à estrutura, conforme descrito pela referência⁵.

Após a calcinação a 350°C, a estrutura permaneceu predominantemente amorfa, porém percebe-se o desaparecimento das fases hidrotalcitas e o início do surgimento da fase do espinélio-não-estequiométrico de aluminato de zinco. A 550°C e 750°C, a cristalinidade aumenta, porém não se nota diferenças significativas entre os dois difratogramas. Somente a 950°C a estrutura torna-se razoavelmente cristalina, na qual a presença do espinélio de aluminato de zinco (gahnita) aparece com uma fase cristalográfica bem definida⁷, além do aparecimento de uma fase de α -alumina.

A variação da área específica foram analisadas pelo método BET (Figura 2). Com o aumento de temperatura, a área específica decresce devido à coalescência dos componentes do material, bloqueando o acesso aos poros, o que caracteriza a sinterização.

Também foi evidenciado pela porosimetria uma tendência natural do aumento dos números de macroporos e diminuição dos microporos com o aumento de temperatura, que provoca a diminuição da área específica.

Observa-se também, que apesar das amostras calcinadas a 550 e 750°C apresentarem praticamente o mesmo perfil cristalino, há um decréscimo acentuado da

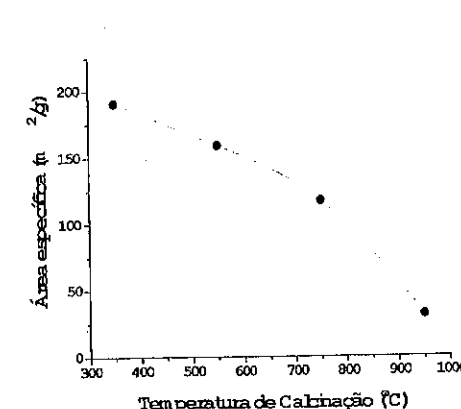


Figura 2: Variação da área específica X Temperatura de calcinação

concentrações de 0, 5 e 12% em peso (CaO). Os difratogramas dos suportes obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Em ambas temperaturas de calcinação, o aumento do teor de cálcio leva a uma diminuição da cristalinidade, sendo que a 12% a amostra já está praticamente amorfa. Por outro lado, o aumento da temperatura de calcinação resultou naturalmente num aumento da cristalinidade. Nenhuma das preparações produziu um material perfeitamente cristalino, todos os difratogramas indicam a presença do aluminato de zinco como espinélio-não-estequiométrico.

Tabela 1: Difratogramas dos suportes da segunda série

Temperatura de Calcinação	Porcentagem de CaO		
	0%	5%	12%
450°C			
550°C			

Os compostos de cálcio (aluminatos, hidróxidos, carbonatos) não foram detectados nos difratogramas. Esta ausência também foi aferida por Valenzuela et al²,

ao preparar diversos catalisadores contendo alumínio, zinco e cálcio em diferentes proporções. Os mesmos autores, analisando os parâmetros de rede desses catalisadores, verificaram que o cálcio não poderia também estar presente na estrutura, uma vez que o raio iônico do cálcio é superior aos demais e, portanto, deveria haver uma expansão do retículo alterando os parâmetros de rede. Porém, os parâmetros de rede não se alteraram com o aumento do teor de cálcio nesta referência como também neste trabalho. Mesmo a hipótese do cálcio estar presente como um composto amorfo no catalisador estaria descartada, por que isto também interferiria nas distâncias dos picos. A única explicação é de que o óxido de cálcio estaria formando uma monocamada na superfície do aluminato, tornando-se "transparente" à análise de raios-X².

Contudo, através de dados termodinâmicos^{8,9}, sugere-se que o cálcio deva formar preferencialmente uma espécie de aluminato durante a calcinação. No caso do suporte com 12% de cálcio, no entanto, a estrutura é bastante amorfa (Tabela 1), não há como comparar os parâmetros de rede, sendo apenas possível correlacionar levemente a presença de aluminato de zinco.

As áreas específicas dos suportes da segunda série foram analisadas pelo método BET (Figura 3). Conforme previsto por², a adição de cálcio durante a coprecipitação do suporte aumenta a área específica, porém, só até em torno dos 5% de óxido de cálcio. Após, a área diminui, apesar de ainda permanecer praticamente igual à área original (sem cálcio).

O aumento da área específica pode ser explicada pela localização preferencial do cálcio sobre a superfície do suporte, uma vez que seu raio iônico é maior do que o do zinco ($Ca^{2+} = 106pm > Zn^{2+} = 83pm$). O efeito seria como se se "esticasse" a superfície do suporte, tornando-o mais poroso do que os suportes sem cálcio. No suporte com 12% de cálcio, o aumento do teor deste elemento não foi proporcionalmente favorável para a área específica, uma vez que o cálcio passa a ocupar uma maior porção do volume do suporte.

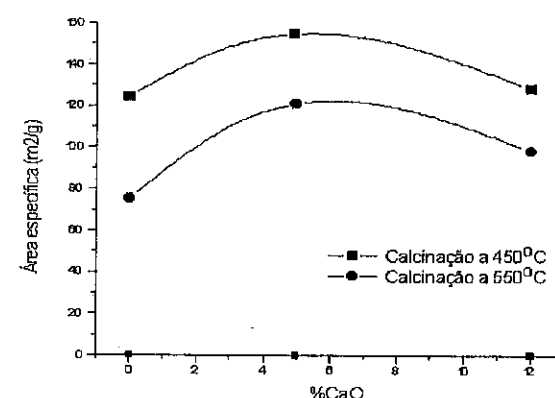


Figura 3: Variação da área específica dos suportes X Percentagem de cálcio e temperatura de calcinação

Avaliação e caracterização dos catalisadores

A Tabela 2 resume as condições de preparação da maioria dos suportes e catalisador preparados neste trabalho, além do catalisador comercial. A concentração do óxido de cobre foi calculada pela análise química.

Tabela 2: Condições de preparação dos suportes e catalisadores

	Suportes			Catalisadores		
	Tempo de maturação (h)	Temp. de calcinação (°C)	%CaO (Base/Beat)	%CuO (Base/Beat)	Área metálica (m²/g _{beat})	r ² (10 ⁻³) (mol/g _{cuch})
CAT 01	12	350	0	10	8,5	144,1
CAT 02	12	350	0	10	—	12,2
CAT 03	0,5	450	0	5	—	85,2
CAT 04	0,5	450	0	9	11,2	228,3
CAT 05	0,5	450	0	18	—	103,0
CAT 06	0,5	450	0	22	7,4	6,4
CAT 07	0,5	550	0	10	7,6	14,0
CAT 08	0,5	550	0	22	—	57,9
CAT 09	0,5	450	3	6	4,7	14,1
CAT 10	0,5	550	3	10	8,0	14,7
CAT 11	0,5	550	3	25	—	38,8

Obs.1: Os suportes correspondentes aos catalisadores recebem a mesma numeração. Ex.: CAT 08 é proveniente do SUP08, cuja forma de preparação está resumida na tabela acima.

Obs.2: O CAT 02 é originário do suporte preparado por reação em estado sólido.

Da Tabela 2 compreende-se alguns resultados importantes. A dispersão entre os catalisadores foi um dos fatores mais determinantes no aumento da atividade. O CAT 04 obteve a maior dispersão atribuída à maior cristalinidade do seu suporte (SUP 04), embora não tenha apresentado a maior área específica. Ou seja, sobre a estrutura mais cristalina a distribuição uniforme do cobre foi favorecida.

A baixa atividade do CAT 02 já era prevista pelo TPR, apresentando apenas um pico de redução a 270°C. Ou seja, a reduzida área do suporte não foi suficiente para suportar as espécies de cobre, permanecendo boa parte em seu estado "bulk". O efeito do aumento da concentração de cobre em suportes preparados sob as mesmas condições foram observados nos CAT 04; CAT 05; CAT 06, e CAT 07; CAT 08, e CAT 10; CAT 11. Em todos houve uma diminuição da atividade, diretamente relacionada à dificuldade do suporte em reter o óxido de cobre sobre sua superfície.

De forma semelhante, analisando-se apenas o aumento da temperatura de calcinação dos suportes com o teores de metal próximos (CAT 04; CAT 07 e CAT 06; CAT 08) percebe-se que apesar do aumento de cristalinidade (Tabela 1) houve uma diminuição da atividade e consequentemente da atividade específica.

A presença do cálcio nos suportes dos CAT 09, CAT 10, CAT 11 foi favorável no aumento da área específica, porém, a formação da espécie de aluminato de cálcio sobre a superfície aparentemente diminui a interação cobre-suporte. A experiência com catalisadores coprecipitados ativos na reação de *shift* e na síntese de metanol mostra que

o suporte desempenha um importante papel na atividade e/ou na dispersão do cobre¹⁰. O mesmo efeito pode ser vislumbrado para o catalisador preparado por impregnação do cobre sobre aluminato de zinco. Estudos complementares estão em andamento para melhor elucidar a interação metal-suporte nestes catalisadores.

CONCLUSÕES

O método de preparação e de tratamento térmico do suporte exerceram grande influência sobre as propriedades texturais e estruturais dos suportes. Catalisadores ativos para a reação de *shift* podem ser obtidos usando-se suportes aluminato de zinco, do tipo espinélio, combinando alta área específica e cristalinidade.

A formação de compostos de aluminato de cálcio sobre a superfície aparentemente desfavoreceu a atividade dos catalisadores. Sugere-se que a estrutura do aluminato de zinco possua um papel fundamental na geração de sítios ativos de cobre, caracterizando um papel importante do suporte no catalisador terciário para a reação de *shift*.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES pelas bolsas de mestrado concedidas e a OXITENO S.A. pelas análises de porosimetria e área metálica.

REFERÊNCIAS

1. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari A., Catalysis Today, **1991**, *11*, 173.
2. Valenzuela, M. A., Aguilar, G., Bosch, P., Armendariz, H., Salas, P., Montoya, A., Catalysis Letters, **1992**, *5*, 179.
3. Marion, M. C., et alli, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1991**, *87(11)*, 1795.
4. Ginés, M.J.L. et alli, Applied Catalysis A: General, **1995**, *131*, 283.
5. Cortez, G.C., Bueno, J.M.C., em Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, Vol.2, **1995**, p.133.
6. Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Wiley Interscience, 1986.
7. Patent 1320204, Sugier, A., Catalytic Process for Producing Hydrogen from Carbon Monoxide and Steam, France, 1973.
8. Weast, R. C. (Editor); CRC Handbook of Chemistry and Physics, 68ª ed., CRC Press, Inc.; 1987.
9. Strohmeier, B. R.; Jeyden, D. E.; Scott-Field, R.; Hercules, D. M.; J. Catal.; **1985**; *94*; 514.
10. Fujitani, T. Saito, M., Kanai Y., Watanabe, T., Uchijima, T., Chem. Lett., **1994**, 1877.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Adsorção e Decomposição de NO sobre Cu-ZSM-5

Suzana M. O. Brito¹
 Heloysa M. C. Andrade¹
 Paul Grange²

RESUMO

As interações NO - Cu-ZSM-5 foram estudadas à temperatura ambiente, usando espectros no infravermelho de NO adsorvido sobre Cu-ZSM-5 com diferentes níveis de troca catiônica, visando a investigação das propriedades redox e a atividade do catalisador na decomposição direta do NO a N₂ e O₂. O catalisador ativo deve ser facilmente reduzido mas a reoxidação dos sítios de Cu⁺ deve acontecer com velocidade adequada. Catalisadores contendo excesso de cobre (TC > 100%) são mais ativos para esta reação devido à sua química redox.

ABSTRACTS

The NO-Cu-ZSM-5 interaction have been studied, at room temperature, using FT-IR spectra of adsorbed NO over Cu-ZSM-5 catalysts with different cation exchange levels in the aim of investigating the redox properties and the activity of these catalysts for the decomposition of NO into N₂ and O₂. Reduction of the copper sites and the rate of reoxidation of the Cu⁺ play an important role in NO decomposition activity of the Cu-ZSM-5 catalysts. Excessively exchanged catalysts (TC > 100%) have been found to be superior catalysts due to their redox chemistry.

INTRODUÇÃO

A eliminação de óxidos de nitrogênio (NO_x) de emissões para a atmosfera é um importante desafio para o controle da poluição ambiental. A decomposição direta do óxido nítrico em seus elementos (N₂ e O₂) aparece como o método mais simples para a remoção deste poluente. Entretanto, mesmo na presença de catalisadores, essa reação é lenta para uso em aplicações práticas de abatimento dos óxidos de nitrogênio, sejam eles oriundos de fontes móveis ou fixas.¹

Dos catalisadores propostos para esse processo, o mais-promissor é baseado no sistema Cu-ZSM-5 obtido por troca catiônica excessiva, ou seja, onde o cobre é incorporado à matriz zeolítica em nível superior a 100% de sua capacidade de troca aparente.² O mecanismo de reação ainda não está definitivamente esclarecido mas frequentemente considera-se que a decomposição direta do NO ocorra através de um ciclo redox.^{2,3,4} Segundo este mecanismo, o intermediário ativo é uma espécie de Cu⁺² formada pelo desproporcionamento de complexos dinitrosílicos de Cu⁺, com eliminação de N₂O e

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia

²Universidade Católica de Louvain, Louvain-la-Neuve, Bélgica

nova adsorção de NO, formando as espécies nitrato que finalmente são convertidos a N_2 e O_2 .^{4,5,6}

Assim, o estudo das interações NO-Cu-ZSM-5 continua merecendo um grande esforço acadêmico e tecnológico no sentido de viabilizar novos desenvolvimentos e avanços no projeto de um catalisador mais eficiente para a eliminação de NO_x .^{3,4,5,6,7}

No presente estudo, a adsorção de NO sobre Cu-ZSM-5 foi investigada em conexão com a atividade catalítica e as propriedades redox do catalisador.

EXPERIMENTAL

Os catalisadores Cu-ZSM-5 foram preparados por troca catiônica em uma única etapa, usando-se soluções de nitrato de cobre, seguida da adição de solução amoniacal até atingir pH = 7,0. A forma sódica da zeólita, Na,H-ZSM-5 (Si/Al=24), usada como material de partida para as preparações, foi obtida por troca catiônica de uma zeólita H-ZSM-5, fornecida pela DEGUSSA, com $NaNO_3$. Uma amostra de Cu-ZSM-5 foi preparada usando uma amostra de H-ZSM-5 previamente tratada a 500°C, por 5 h, sob fluxo de 10% H_2O/N_2 .

Conforme os resultados apresentados por Yan e colaboradores, após troca catiônica, a amostra de Cu-ZSM-5 obtida é muito semelhante a uma amostra desativada após uso prolongado na conversão de NO em cargas úmidas.⁸ Esta amostra será então referida neste trabalho como "desativada".

Os testes de atividade dos catalisadores na decomposição direta do NO foram realizados usando-se uma unidade de bancada, à pressão atmosférica, na faixa de 300-600°C. Utilizou-se uma mistura reagente contendo 0,5% m de NO em hélio. Os efluentes do reator foram analisados por espectrometria de massa, usando um quadrupolo Balzer QMG 311.

Os perfis de redução termoprogramada (TPR) foram obtidos usando um equipamento montado no laboratório. Antes das medidas, as amostras eram tratadas *in situ* a 500°C, por 1h, sob fluxo de ar sintético. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a mistura redutora (3% H_2/N_2 , 30 cm^3/min) era passada pelo reator de quartzo contendo a amostra (50±5mg). A temperatura era então aumentada a uma taxa $\beta=8^\circ C/min$. Os parâmetros de TPR foram ajustados conforme indicado por Mallet e Caballero.⁹

As medidas de adsorção de NO foram realizadas usando pastilhas auto-suportadas de 1 cm de diâmetro, contendo 12±1 mg de catalisador. As amostras eram pré-tratadas em célula de quartzo a 10^{-5} torr, aquecida a $\beta = 1^\circ/min$ até atingir 500°C e permanecendo nesta temperatura por 1 h. As amostras assim pré-tratadas serão referidas neste trabalho como "desidratadas". O óxido nítrico foi purificado antes de ser posto em contato (2-100 torr) com as amostras, à temperatura ambiente e diferentes tempos de contato. Os espectros no infravermelho foram coletados utilizando um espectrômetro Bruker IF 388, após 50 varreduras, com resolução de 1 cm^{-1} ou um espectrômetro Jasco Valor III, usando um detector MCT, com resolução de 4 cm^{-1} , após 100 varreduras.

Os espectros das amostras desidratadas foram usadas como referência e subtraídos dos espectros de NO adsorvido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As principais características dos catalisadores estudados estão reunidas na Tabela 1 e as conversões estacionárias de NO, observadas a 300-500°C, estão apresentadas na Figura 1. Conforme esperado², a conversão aumentou com o teor de cobre nas amostras. Segundo Cheung e colaboradores⁴, a maior atividade observada para Cu-ZSM-5 com nível de troca catiônica superior a 100% está associada às propriedades redox dos sítios de Cu^{+1} que são também mais estáveis nestas amostras.

Tabela 1. Identificação e características dos catalisadores preparados

Catalisador	%Cu ^a	%CE ^b	Na/Al ^c	Cu/Al ^c	Cu/Si ^c
A Na-ZSM5 ^d	—	—	—	—	—
B Cu-ZSM5	1,24	64	0,04	0,32	0,013
C Cu-ZSM5	2,89 ^d	154	0,02	0,77	0,031
D Cu-ZSM5	3,77	210	0,007	1,05	0,041
E Cu-ZSM5st ^e	3,04	192	—	0,96	0,033

^abaseado em análise por ICP-AES

^btroca catiônica teórica com base na relação $Cu^{2+} = 2 Na^+$

^crazões atômicas da composição total

^dSi/Al = 23

^epreparado por troca catiônica da Na-ZSM-5 desaluminizada por 5h a 500°C, 10% $H_2O(V)/N_2$, Si/Al = 29

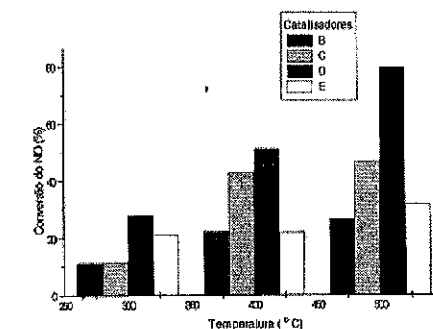


Figura 1 - Conversões estacionárias do NO a 300, 400 e 500°C, sobre catalisadores Cu-ZSM-5 identificados na Tabela 1. $[NO] = 0,5\% m/He$, $W/F = 1\text{ g.s/cm}^3$.

Esta interpretação está de acordo com os perfis de TPR apresentados na Figura 2. Neles, 2 picos podem ser distinguidos para os quais a temperatura máxima de redução (T_m) diminui com o aumento do teor de cobre nas amostras, sugerindo que a redução é

mais fácil para os catalisadores com excesso de cobre (TC>100%). O termograma obtido para a amostra E apresenta um perfil semelhante ao obtido para uma amostra de 3% Cu/Al₂O₃, preparada por impregnação (CAT F).¹⁰ Esta observação sugere a presença de novas espécies de cobre em interação com a alumina extra-reticular resultante do tratamento de desaluminização da H-ZSM-5,^{8,10} que contribuem para o padrão de atividade observado para a amostra desativada.

A tabela 2 apresenta a razão entre o consumo total de hidrogênio e o cobre total [H₂/Cu] nas amostras investigadas por TPR. Os valores da razão [H₂/Cu] < 1 sugerem que, embora o cobre esteja predominantemente no estado de oxidação +2⁸, uma fração do cobre está estabilizada como Cu⁺ nas zeólitas Cu-ZSM-5, mesmo quando estas foram pré-tratadas em ar sintético a 500°C por 1h. Além disso, a razão [H₂/Cu] diminui com o aumento da percentagem de troca catiônica, sugerindo que a fração de Cu⁺ é maior nas amostras com TC > 100%. Por outro lado, para a amostra desaluminizada (CAT E), a razão [H₂/Cu] foi igual a 0,97. Este valor corresponde, dentro do erro experimental, ao valor obtido para a amostra de controle (CAT F), [H₂/Cu] = 1,00, indicando a maior estabilização do estado de oxidação +2 e assim dando suporte às considerações anteriores.

Contudo, conforme apontado por Kuchero e colaboradores¹¹ há uma considerável ambiguidade quanto ao estado de oxidação do cobre nos catalisadores Cu-ZSM-5 e as discrepâncias encontradas na literatura em relação à quantificação das frações de Cu²⁺ e Cu⁺ estão principalmente associadas ao teor excessivo de cobre introduzido com respeito ao alumínio da rede e às técnicas de preparação e pré-tratamento utilizadas.^{4, 6, 8, 10}

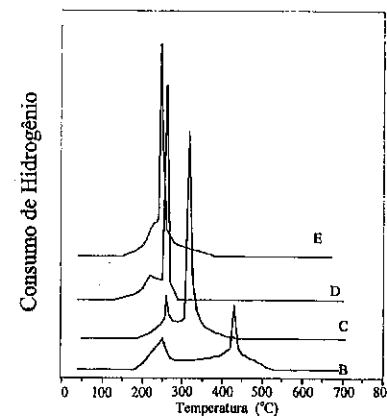


Figura 2- Termogramas de redução dos catalisadores Cu-ZSM-5 identificados na Tabela 1.

Tabela 2. Razão [H ₂ /Cu]	
CATALISADOR	[H ₂ /Cu]
B	0,81
C	0,74
D	0,64
E	0,97
F	1,00

A Figura 3 mostra um espectro típico do NO (30 torr), adsorvido à temperatura ambiente, sobre Cu-ZSM-5 desidratada, conforme o procedimento descrito anteriormente.

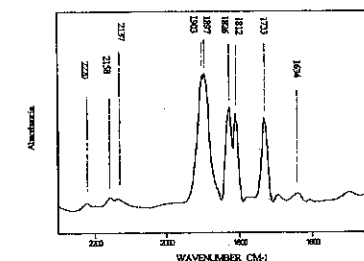


Figura 3 - Espectro no infravermelho do NO adsorvido sobre Cu-ZSM-5 desidratada, à temperatura ambiente.

A atribuição das bandas de adsorção do NO sobre Cu-ZSM-5 ainda não está definitivamente estabelecida. Os espectros no infravermelho, obtidos à temperatura ambiente, apresentam 3 bandas principais resultantes da interação do NO, através da adsorção linear de NO na forma de íons NO⁺ sobre Cu²⁺ (1904 cm⁻¹); de íons NO⁻ sobre Cu⁺, como complexos mononitrosílicos (1812 cm⁻¹) e de (NO)₂⁺ sobre Cu⁺, como complexos dinitrosílicos, simétrico e assimétrico (1826 e 1733 cm⁻¹, respectivamente).^{3,4,5,6}

A banda observada em torno de 2130 cm⁻¹ tem sido atribuída ao N₂O adsorvido⁴ porém esta banda parece mais estar associada à adsorção de NO₂⁺ sobre o suporte zeolítico e não necessariamente sobre sítios de cobre.¹¹ Por outro lado, evidências experimentais indicam que a banda associada a N₂O fisicamente adsorvido aparece em torno de 2200 cm⁻¹.^{5,6,11}

O aparecimento de bandas a 1630-1577 cm⁻¹ pode ser atribuído a diferentes espécies de nitrato⁷, embora Giamello e colaboradores tenham atribuído estas bandas, assim como aquela aparecendo a 1889 cm⁻¹, à interação do NO com íons sódio residuais resultantes da troca incompleta da Na-ZSM-5 de partida.⁵

As Figuras 4 e 5 mostram os espectros de adsorção de 30 torr de NO sobre amostras de Cu-ZSM-5 com nível de troca catiônica aparente <100%, catalisador B, e >100%, catalisador C, respectivamente. Após 5h de contato, à temperatura ambiente, os

espectros nas Figuras 4b e 5b mostram a intensificação das bandas a 1904 cm^{-1} ($\text{Cu}^{+2}\text{-NO}$), com o aparecimento de um ombro a $\sim 1895\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao complexo $\text{O-Cu}^{+2}\text{-NO}$, e a 1634 cm^{-1} (nitratos). O aumento da intensidade da banda associada ao Cu^{+2} é mais evidente para a amostra deficiente em cobre, B (TC=64%), sugerindo que o Cu^{+1} é mais facilmente oxidado a Cu^{+2} nesta amostra. Este resultado está de acordo com os apresentados por Cheung e colaboradores⁴ e Spoto e colaboradores⁶, sugerindo que os sítios de Cu^{+1} são mais estáveis nas amostras contendo excesso de cobre (TC>100%).

A Figura 6 reúne os espectros obtidos com a adsorção de 20 torr de NO sobre as amostras C, nova e usada na decomposição direta do NO, sob condições anidras, durante 30 h, e sobre a amostra E.

As principais bandas podem ser observadas nos 3 espectros e a maior diferença entre eles está na variação da intensidade relativa da banda a $\sim 1904\text{ cm}^{-1}$, referente ao complexo $\text{Cu}^{+2}\text{-NO}$, em comparação com a da banda a $\sim 1812\text{ cm}^{-1}$, referente ao complexo $\text{Cu}^{+1}\text{-NO}$. Observa-se que a intensidade desta banda aumentou no espectro da amostra C, usada e estabilizada, porém não desativada, e diminuiu no do catalisador E, desativada por desaluminização, em relação ao espectro do catalisador C, novo. Como não há diferença significativa no teor de cobre nas amostras C e E, estas diferenças de intensidade sugerem que no catalisador desativado (E) a velocidade de reoxidação do Cu^{+1} a Cu^{+2} é lenta, desfavorecendo a evolução do mecanismo redox.^{2,3,4,5,7}

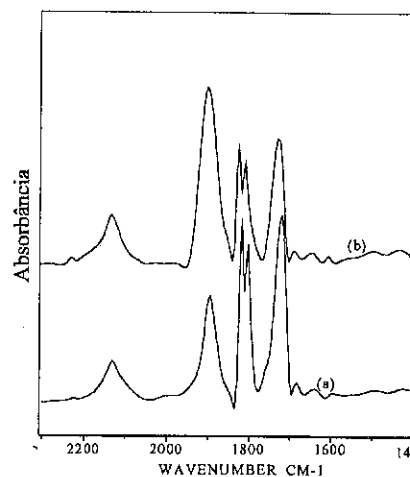


Figura 4 - (a) Espectro no infravermelho de NO adsorvido à temperatura ambiente sobre o catalisador B, (b) após 5h de contato.

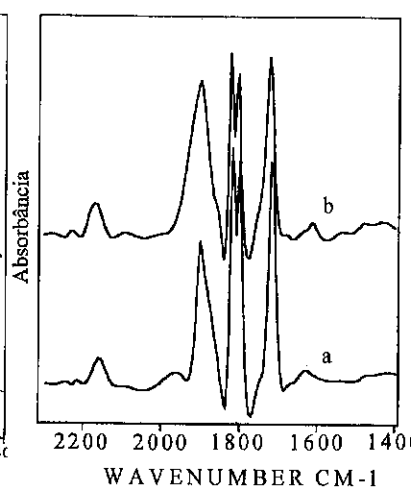


Figura 5 - (a) Espectro no infravermelho de NO adsorvido à temperatura ambiente sobre o catalisador C, (b) após 5h de contato.

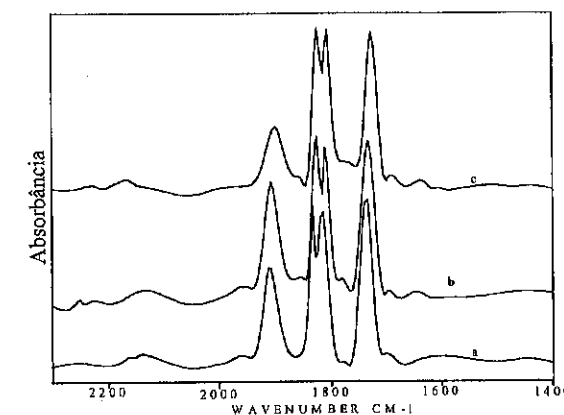


Figura 6 - Espectros no infravermelho de NO adsorvido (20Torr) à temperatura ambiente após 1h de contatosobre: (a) catalisador C novo, (b) catalisador C usado e (c) catalisador E

Além disso, o crescimento da banda associada ao Cu^{+2} no catalisador C, usado, parece estar relacionado ao nível de atividade do catalisador, dando suporte ao mecanismo redox. Segundo este mecanismo, o sítio de Cu^{+1} é reoxidado a Cu^{+2} liberando uma molécula de N_2O .^{4,5,6} Contudo, as bandas a $2120\text{-}2220\text{ cm}^{-1}$ não aparecem bem resolvidas nos espectros obtidos, não permitindo assim a utilização deste critério qualitativo da facilidade de reoxidação do Cu^{+1} .^{4,6} Além disso, as bandas a $2130\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ foram melhor resolvidas no espectro do catalisador E, na Figura 6, dando suporte à proposição de Hoost e colaboradores de que esta banda se deve à adsorção de espécies NO_2^+ sobre sítios ácidos da zeólita.¹¹

Para melhor identificar a banda correspondente ao N_2O adsorvido, foi feito vácuo moderado na célula, durante 5 minutos e foi então coletado um novo espectro. A Figura 7 mostra o espectro assim obtido para o catalisador C. Observa-se que a intensidade das principais bandas foi reduzida mas a banda a $2130\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ não foi removida, o que seria esperado se esta correspondesse ao N_2O fracamente adsorvido. Além da presença dominante da banda associada ao complexo $\text{Cu}^{+1}\text{-NO}$, a 1810 cm^{-1} , sugerindo a redução parcial dos sítios de Cu^{+2} a Cu^{+1} , observa-se a intensificação da banda a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, atribuída às espécies nitrato, sugerindo que estas espécies são fortemente adsorvidas sobre o catalisador. Aparentemente, os nitratos que são postulados como intermediários ativos na redução do NO com hidrocarbonetos também desempenham um papel importante na decomposição direta do NO.^{4,5,6}

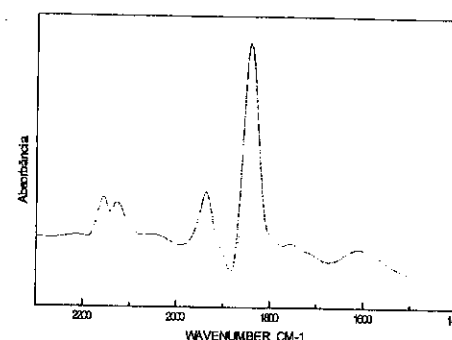


Figura 7 - Espectro no infravermelho do NO adsorvido sobre o catalisador B, após vácuo durante 5 minutos

CONCLUSÕES

O conjunto dos resultados apresentados indica que, no catalisador Cu-ZSM-5 ativo para a decomposição direta do NO a N_2 e O_2 , a redução dos sítios de cobre é fácil porém, a reoxidação dos sítios de Cu^{+1} a Cu^{+2} deve acontecer com velocidade adequada de modo a viabilizar a evolução do ciclo catalítico, conforme descrito pelo mecanismo redox.

Os catalisadores Cu-ZSM-5 contendo excesso de cobre (TC>100%) são mais ativos na decomposição do NO devido à sua química redox e à maior estabilidade dos sítios de Cu^{+1} .

REFERÊNCIAS

- ¹M. Shelef; *Chem. Rev.*; **1995**; *95*; 209
- ²M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Torikai, N. Mizuno; *Chem. Lett.*; **1990**; 1967
- ³J. Valyon, W. K. Hall; *J. Phys. Chem.*; **1993**; *97*; 1204
- ⁴T. Cheung, S. K. Barghava, M. Hobday, K. Foger; *J. Catal.*; **1996**; *158*; 301
- ⁵E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo; *J. Catal.*; **1992**; *136*; 510
- ⁶G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Richiardi, G. Matta; *Appl. Catal. B*; **1994**; *3*; 151
- ⁷K. Hadjuvanov, D. Klissurski, G. Ramis, G. Busca; *Appl. Catal. B*; **1996**; *7*; 251
- ⁸J. Y. Yan, G. -D. Lei, W. M. H. Sachtler, H. H. Kung; *J. Catal.*; **1996**; *161*; 43
- ⁹P. Malet, A. Cabalero; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; **1988**; *84*; 2369
- ¹⁰S. M. O. Brito, H. M. C. Andrade, P. Grange; a ser submetido
- ¹¹T. E. Hoost, K. A. Laframboise, K. Otto; *Catal. Lett.*; **1995**; *33*; 105

Caracterização do Sistema Co-ZSM-5 por Redução Termoprogramada e FTIR

Rosenira Serpa da Cruz¹
• Heloysa Martins Carvalho Andrade¹

RESUMO

O comportamento de redução e as propriedades catalíticas de catalisadores Co-ZSM-5 preparadas por três métodos diferentes foram comparadas. A atividade catalítica destas amostras para a decomposição do óxido nítrico parece estar relacionada com a alta dispersão dos íons Co^{2+} na estrutura MFI.

ABSTRACT

The reduction behavior and catalytic properties of Co-ZSM-5 catalysts prepared by three different methods were compared. The catalytic activity of these samples for the nitrous oxide decomposition appeared to be related to the high dispersion of isolated Co^{2+} in the MFI framework.

INTRODUÇÃO

O impacto do NOx sobre o meio ambiente está bem estabelecido.¹ Pouca atenção, entretanto, tem sido dada ao óxido nítrico que até pouco tempo não era considerado um contaminante do ar.^{1,2} Este composto absorve fortemente a radiação no infravermelho e por isso contribui para o aumento da temperatura global através do efeito estufa. O óxido nítrico também atua como precursor do óxido nítrico na estratosfera, o qual participa do ciclo de destruição do ozônio.

Como o óxido nítrico pode permanecer na atmosfera por 150- 160 anos³ e sua concentração na atmosfera está aumentando a uma taxa de 0,2-0,3 % ao ano,⁴ o impacto de sua emissão para a atmosfera será sentido no futuro.

Armor et al. mostraram que zeólitas ZSM-5 modificadas com Cu e Co são altamente ativas para a decomposição do N_2O e que o sistema Co-ZSM-5 apresenta uma notável estabilidade hidrotérmica quando comparado com o sistema Cu-ZSM-5.^{5,6}

Neste trabalho, sistemas Co-ZSM-5 foram preparados por três métodos diferentes: troca iônica simples, troca iônica seguida de adição amônia e reação em estado sólido, caracterizados por diversas técnicas e testados para a decomposição do óxido nítrico em presença de excesso de oxigênio, com objetivo de elucidar a natureza química das espécies de cobalto presentes devido aos diferentes métodos de preparação. Catalisadores Co-ZSM-5 deficientes em cobalto (% T.I.< 100) foram estudados com o objetivo de simplificar a especiação do cobalto na matriz zeolítica.

¹ Instituto de Química - UFBA

EXPERIMENTAL

Para a troca iônica simples, a zeólita forma sódica da H-ZSM-5(DEGUSSA), Na-ZSM-5 (Si/Al = 21), foi posta em contato com a solução de nitrato de cobalto e mantida sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. As trocas foram realizadas em uma única etapa, com subsequente filtração a vácuo, lavagem com água deionizada e secagem em estufa à vácuo durante a noite.

Para o catalisador preparado pelo segundo método, o procedimento segue as etapas acima descritas, sendo que o pH da suspensão final (pH = 3,5-4,0) foi aumentado por adição de solução de amônia até atingir pH = 7,0. Após esta adição o sistema permaneceu sob agitação por 1 h antes da filtração.

Os catalisadores Co-ZSM-5 preparadas pelos métodos acima, previamente secos em estufa a vácuo a 100 °C, foram aquecidos com taxa de 5°C.min⁻¹ até 500°C, sob fluxo de nitrogênio (20 mL.min⁻¹), permanecendo nesta temperatura por 3 h.

Para o catalisador preparado por reação em estado sólido, foram misturadas mecanicamente quantidades apropriadas de cloreto de cobalto (II) hexahidratado e H-ZSM-5, seguida de trituração e tratamento térmico à taxa de 5°C.min⁻¹ até 500°C e então permanência nesta temperatura por 2 h, sob fluxo de N₂. Durante a reação, o HCl liberado foi coletado em água acidificada e a concentração de cloreto foi determinada por cromatografia de íons.

Os catalisadores preparados foram testados em uma unidade de bancada contendo reator tubular de fluxo contínuo e cromatógrafo a gás em linha. Os testes foram realizados a 300-550°C usando uma mistura reacional contendo 6000 ppm de N₂O e 0-5 % de O₂ e GHSV=46 200 h⁻¹.

Os difratogramas de Raios -X foram obtidos utilizando a técnica do pó, com um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex Rad, com monocromador de carbono, utilizando a radiação K_α do cobre.

As análises por XPS foram realizadas com um espectrômetro ESCALAB 200R equipado com uma fonte de raios-X com ânodo de magnésio (MgK_α) que opera a 120 W. Todas as energias de ligações foram calibradas tomando como referência a linha do C1s a 284,9 eV.

Os termogramas de redução foram obtidos usando quantidades apropriadas das amostras, em um reator de quartzo. O procedimento básico de análise envolvia o aquecimento da amostra a uma taxa 10 °C.min⁻¹ até 500 °C, sob fluxo de nitrogênio ou ar sintético (30 mL.min⁻¹), permanecendo nesta temperatura por 1 hora com subsequente resfriamento até temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. O gás inerte, nitrogênio, era então substituído por uma mistura redutora, 3 % em volume de hidrogênio em nitrogênio (30 mL.min⁻¹) e a temperatura era aumentada a uma taxa de 10 °C. min⁻¹ até 730 °C. O consumo de hidrogênio foi monitorado por um detector de condutividade térmica.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro Jasco, modelo Valor - III, com uma faixa espectral de 4000- 400 cm⁻¹ e uma resolução de 4 cm⁻¹. Para as análises na região de 1500-400 cm⁻¹, as amostras foram preparadas na forma de pastilha de KBr com uma proporção de 1% do catalisador. Para as análises na região das hidroxilas, 3800-3500 cm⁻¹, foram preparadas pastilhas auto-suportadas das amostras e estas foram colocadas em uma cela de quartzo, aquecidas até 400 °C, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio puro, por 3 h. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente e foram acumulados 300 interferogramas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Preparação

A tabela 1 mostra a composição química das células unitárias das zeólitas anidras, a razão atômica Si/Al, a razão atômica Co/Al, os graus de trocas iônicas e as áreas específicas BET.

Tabela 1 - Composição química das células unitárias anidras, razão atômica Si/Al, razão atômica Co/Al, grau de troca iônica e área específica BET

Amostra ^a	Composição Química da C.U. ^b	Si/Al	Co/Al (%T.I.)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
H-ZSM-5	H _{4,53} Na _{0,02} Al _{4,55} Si _{91,45} O ₁₉₂	20	-	316
Na-HZSM-5	H _{3,29} Na _{1,16} Al _{4,45} Si _{91,55} O ₁₉₂	21	-	310
CAT-TI -0,47	H _{2,85} Na _{0,38} Co _{0,46} Al _{4,35} Si _{91,65} O ₁₉₂	21	0,1057 (21) ^c	296
CAT-NH ₃ -0,71	H _{2,56} Na _{0,47} Co _{0,70} Al _{4,43} Si _{91,57} O ₁₉₂	21	0,1580 (32)	300
CAT-ES -3,76	(Co) _{3,13} +H _{3,02} Na _{0,01} Co _{0,69} Al _{4,42} Si _{91,38} O ₁₉₂	21	0,1561 (18) ^d	245

(a) Nomenclatura: CAT- método de preparação- % m de cobalto obtida por ICP-AES

(b) Cálculo baseado na fórmula geral da célula unitária da ZSM-5: M_nAl_nSi_{96-n}O₁₉₂.

(c) grau de troca teórico (%T.I.) calculado considerando-se que Co/Al = 0,5 = 100 %

(d) grau de troca calculado a partir dos resultados de cloreto eluído durante a reação em estado sólido.

A amostra preparada com adição de solução aquosa de amônia, apresentou maior teor de cobalto que a amostra preparada por troca iônica simples, sugerindo que a adição da amônia favorece a troca iônica possivelmente pela formação do complexo hexamincobalto (II) ([Co(NH₃)₆]²⁺), formado a partir dos íons Co²⁺ remanescentes, após as 24 horas de troca iônica.

Para o catalisador preparado por reação em estado sólido, a eficiência da troca foi verificada pela análise do HCl eluído devido à troca entre os íons Co²⁺ e H⁺, como sugerido por Kucherov.⁷ O HCl foi absorvido e o teor de cloreto foi determinado por cromatografia de íons. O teor de cloreto encontrado foi 332 mg.L⁻¹, o que corresponde a 18% de troca catiônica. A reação em estado sólido de cátions divalentes com materiais que possuem alto teor de silício, como a ZSM-5, é limitada por restrições geométricas devido à dificuldade de um cátion divalente balancear satisfatoriamente as cargas na estrutura.⁸

Assumindo que a razão entre o número de íons H⁺ e alumínio na H-ZSM-5 é 1:1 e que a troca ocorre na proporção 2H⁺:Co²⁺, um máximo de 2,39 íons cobalto pode ser introduzido na ZSM-5 por célula unitária com razão Si/Al = 20. Este valor corresponde a aproximadamente 2,3 % m de Co na Na-ZSM-5. Para o catalisador preparado por reação em estado sólido, foi obtida apenas 18 % de extensão de troca para um teor de cobalto de 3,76 %m.

Não foi observado nas amostras preparadas padrão de difração referente a qualquer fase característica de espécies de cobalto, cuja formação fosse possível, nas condições de síntese. Este fato está relacionado com os baixos teores de cobalto nas amostras modificadas e sugere que as partículas de cobalto são menores que 4 nm. A técnica, juntamente com os espectros na região do infravermelho (1500-400 cm^{-1}), evidenciou que a cristalinidade e a estrutura não foram significativamente afetadas pelos métodos de preparação.

Os espectros na região de 4000 - 3400 cm^{-1} , onde são observadas as vibrações do grupo superficiais O-H, são mostrados na figura 1, para os catalisadores H-ZSM-5 e CAT-ES-3,76.

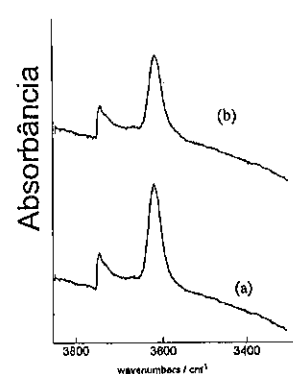


Figura 1. Espectros de absorção na região do infravermelho (4000 -3500 cm^{-1}) representativo das amostras H-ZSM-5(a) e CAT-ES-3,76(b).

Os espectros na região de estiramento das hidroxilas, mostram as bandas 3745 e 3610 cm^{-1} , como mostrado na figura 1. A banda a 3745 cm^{-1} é atribuída a grupos silanóis terminais.⁹ A banda a 3610 cm^{-1} é devida ao estiramento de grupos ácidos de hidroxilas pontes Si-(OH)-Al.¹⁰ Este grupo pode estar localizado dentro dos canais da zeólita, na superfície ou na abertura dos poros.¹¹

Nota-se um decréscimo na intensidade da banda a 3610 cm^{-1} indicando que estes grupos ácidos participam diretamente da troca iônica. Uma vez que foram usadas pastilhas com aproximadamente a mesma espessura (12 mg.cm^{-2}), podemos estimar o consumo das pontes dos grupos OH a partir da absorbância do pico a 3610 cm^{-1} . Pela análise da figura 1 encontramos que cerca de 22 % das pontes OH foram consumidas, este resultado é coerente com o nível de troca iônica encontrado pela análise do cloreto eluído durante a reação em estado sólido.

Os valores de área específica dos catalisadores mostrados na tabela 1, indicam que não houve alteração significativa, exceto para o CAT-ES-3,76, nos valores em relação à zeólita H-ZSM-5. O CAT-ES-3,76 apresentou diminuição da área específica sugerindo bloqueio dos poros da zeólita. Isto sugere a presença de espécies de cobalto finamente dispersas nos canais da ZSM-5 e depositadas no exterior da zeólita.

B. Caracterização

A figura 2 apresenta os termogramas de redução obtidos.

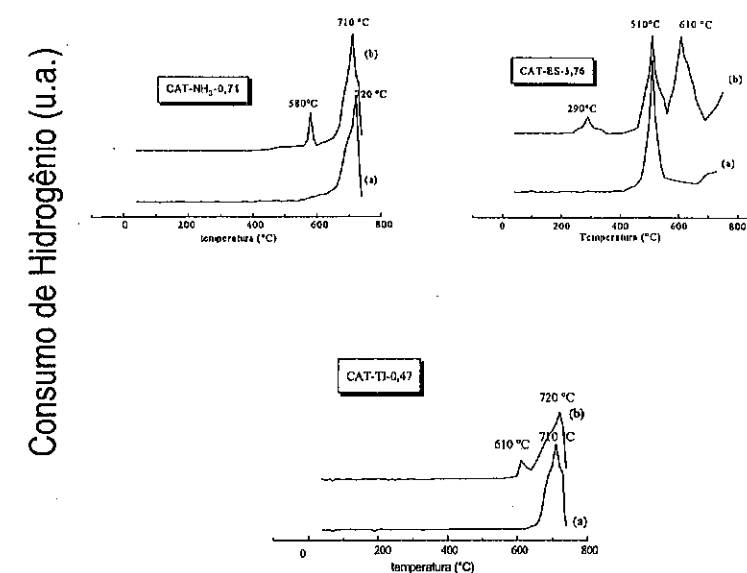


Figura 2 - Termogramas das amostras com diferentes pré-tratamentos: nitrogênio(a) e ar sintético(b)

O termograma obtido para o CAT-TI-0,47 pré-tratado com N_2 apresenta só um pico a 710°C que é atribuído ao íon Co^{2+} em posição de compensação de carga.¹² Quando tratada com ar sintético, o perfil apresentou um pico em torno de 610 °C. Este pico provavelmente corresponde a espécies de cobalto altamente dispersas nos canais da zeólita, geradas em pequenas quantidades durante o pré-tratamento oxidativo.

Nos termogramas do CAT- NH_3 -0,71 observa-se o surgimento de um pico a 580 °C quando o pré-tratamento é feito com o ar sintético. Os picos a 580 e 720 °C são atribuídos a espécies de cobalto dispersas nos canais da ZSM-5 e ao íon Co^{2+} em posição de compensação de carga, respectivamente.

Pela análise dos termogramas destes dois catalisadores, verificamos que as amostras apresentavam basicamente espécies de cobalto semelhantes, sendo que, a diferença fundamental que podemos inferir a partir desses termogramas é que no CAT- NH_3 -0,71 nota-se maiores contribuições de espécies de cobalto depositadas nos canais enquanto que no CAT-TI-0,47 temos íons Co^{2+} basicamente em posição de compensação de carga. Estas observações são coerentes com os métodos de preparação usados.

O CAT-ES-3,76 apresenta termogramas bem diferenciados a depender das condições do pré-tratamento. Quando tratada com nitrogênio, o termograma apresenta um pico a 500 °C; quando a amostra é tratada com ar sintético, o termograma mostra três picos um a 510°C, outro a 610 °C e ainda um pico a 290°C. Os picos a 500 °C e 610°C são atribuídos a espécies de cobalto depositadas nos canais ou altamente dispersos na superfície. O pico a 290°C é típico de óxido de cobalto livre. Observa-se que o consumo de hidrogênio foi maior quando a amostra foi pré-tratada com ar sintético e que nesta atmosfera a mobilidade das espécies de cobalto é maior.

O pré-tratamento com ar sintético possivelmente gerou cristaltos de óxido de cobalto, Co_3O_4 , altamente dispersos que reduzem a temperaturas maiores que do óxido livre. Esta hipótese foi suportada pelo aparecimento do pico a 664 cm^{-1} , coincidente com uma forte absorção do Co_3O_4 , no espectro na região do infravermelho deste catalisador após redução a 730 °C. Entretanto, consideramos que seja mais provável que esta banda esteja relacionada às espécies de interação do tipo Co-Ox-SiO₂ conforme indicado na literatura.¹³

Na tabela 2 estão resumidas as energias de ligação dos elétrons de cerne dos elementos mais abundantes para os catalisadores CAT-TI-0,47, CAT-NH₃-0,71 e CAT-ES-3,76.

Tabela 2 - Energia de ligação dos elétrons de cerne para os catalisadores CAT-TI-0,47, CAT-NH₃-0,71 e CAT-ES-3,76.

Catalisador	C1s	O1s	BE (eV)		
			Si2p	Al2p	Co2p _{3/2}
CAT-TI-0,47	284,9 (75) 286,1 (25)	532,9	103,4	74,1	784,1
CAT-NH ₃ -0,71	284,9 (75) 286,1 (25)	532,9	103,4	74,2	783,2 (60) 784,4(40)
CAT-ES-3,76	284,9 (75) 286,1 (25)	532,9	103,5	74,3	782,4 (60) 784,2 (40)

As energias de ligação do O1s, Si2p e Al2p são típicas do oxigênio, silício e alumínio em zeólitas e a presença de C1s é possivelmente devido ao carbono adsorvido como impureza.¹⁴

Os valores da energia de ligação para o Co2p_{3/2} sugerem diferentes espécies de cobalto e/ou diferentes ambientes químicos. O pico em torno de 784 eV é atribuído ao íon Co²⁺ em posição de compensação de carga na ZSM-5. Nota-se na tabela 2 que o CAT-TI-0,47 só apresenta este pico, indicando que praticamente todo íon cobalto está nos sítios de troca iônica. Os catalisadores CAT-NH₃-0,71 e CAT-ES-3,76 apresentam este pico em 784,4 e 784,2 eV respectivamente, sendo que estes representam apenas 40 % do total de cobalto presente na superfície.

O pico em 783,2 eV para o CAT-NH₃-0,71 é atribuído ao cobalto coordenado ao oxigênio da estrutura zeolítica, Co-O, possivelmente em interações com grupos silanóis.¹³ Os complexos amínicos são preferidos para efetuar troca iônica com SiO₂, logo acreditamos que após a adição da base, os complexos amínicos de cobalto se depositam preferencialmente em grupos silanóis.

Após o tratamento térmico temos íons cobalto com interação com o oxigênio, Co-O, e como a concentração de cobalto é baixa devemos ter íons cobalto altamente dispersos nos canais da ZSM-5. Nos óxidos livres CoO e Co₃O₄, e no hidróxido

Co(OH)₂, a energia de ligação é respectivamente, 780,1, 779,6 e 781,0 eV.¹³ O deslocamento nos valores de energia de ligação em comparação a estes compostos são atribuídos à alta dispersão dos íons cobalto na matriz zeolítica e ao ambiente altamente iônico na estrutura zeolítica.

Para o CAT-ES-3,76 temos um pico em 782,4 eV, Stencel et al. atribuem este valor de energia de ligação à alguma redução no Co-Ox.¹³

Os resultados do XPS, juntamente com os de TPR sugerem a seguinte especiação para a espécies de cobalto presentes no sistema Co-ZSM-5 geradas devido aos diferentes métodos de preparação:

- CAT-TI-0,47 : cátions Co²⁺ em posição de compensação de carga.
- CAT-NH₃-0,71 : cátions Co²⁺ em posição de compensação de carga e espécies de cobalto finamente dispersos nos canais da ZSM-5;
- CAT-ES-3,76 : cátions Co²⁺ em posição de compensação de carga, espécies de cobalto dispersos nas paredes dos canais e óxidos na superfície com pequenos tamanhos de partículas.

C. Teste Catalítico

Na ausência de oxigênio nenhum catalisador testado apresentou atividade abaixo de 350 °C. Este resultado deve estar associado ao fato de que a decomposição catalítica do N₂O requer temperaturas acima de 330 °C, porque o oxigênio molecular produzido na reação está fortemente adsorvido na superfície do catalisador abaixo dessa temperatura.¹⁵

Os catalisadores H-ZSM-5 e Na-ZSM-5 não apresentaram atividade catalítica a temperaturas abaixo de 500 °C.

O catalisador preparado por troca iônica simples é o mais ativo entre os catalisadores em toda faixa de temperatura estudada. Esta observação nos leva a pensar que a presença de sítios isolados deve ser importante.

O efeito da adição de oxigênio na carga afetou a atividade catalítica a depender do método de preparação. Os catalisadores CAT-TI-0,47 e CAT-NH₃-0,71 apresentaram um aumento de atividade a temperaturas < 500°C e praticamente não houve efeito significativo a T ≥ 500 °C. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Correa et al.¹⁵ e por Chang et al.¹⁶ Nossos resultados divergem dos encontrados para óxidos¹⁷ e para o sistema Ru-USY,¹⁸ nos quais a taxa de decomposição do óxido nitroso é fortemente inibida na presença de oxigênio.

O CAT-ES-3,76 apresentou inibição na decomposição do óxido nitroso com a adição de oxigênio em toda a faixa de temperatura estudada. Como este catalisador possui algum Co²⁺, provavelmente como óxido, localizado na superfície da zeólita, o comportamento apresentado frente à adição de oxigênio está coerente com o encontrado na literatura para a decomposição do óxido nitroso sobre óxidos.¹⁷

O padrão de atividade observado para os catalisadores foi: CAT-TI-0,47 > CAT-NH₃-0,71 > CAT-ES-3,76. Esta sequência é oposta à apresentada por XPS para o enriquecimento da superfície com espécies de cobalto, enfatizando que o melhor catalisador para a decomposição do óxido nitroso é o que contém íons cobalto isolados em posições de compensação de carga na zeólita. O catalisador CAT-TI-0,47, preparado por troca iônica simples, apresentou maior atividade e estabilidade frente a adição de oxigênio, como verificado em corridas de 10 h, com base na caracterização físico-química deste catalisador observa-se que, íons cobalto isolados em posições de troca catiônica são preferidos para a decomposição do óxido nitroso.

CONCLUSÕES

O catalisador CAT-TI-0,47, preparado por troca iônica simples, apresentou maior atividade e estabilidade frente a adição de oxigênio na carga, sugerindo que íons cobalto isolados em posições de troca catiônica são preferidos para a decomposição do óxido nitroso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Jose L. García Fierro (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Espanha) pelas análises de XPS e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Bosh, H., Janssen, F., *Catalysis Today*, **1988**, 369.
2. Harrison, B., Wyatt, M., Gough, K. G., em *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, London, **1982**, Vol. 5, P.127.
3. Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephraums, J. J., editores, *Climate Change, The Intergovernment Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, London, **1990**.
4. Cicerone, R. J., Dickinson, R. E., *Nature*, **1986**, 109
5. Armor, J. N., Li, Y., *Applied Catalysis B: Environmental*, **1992**, L21
6. Armor, J. N., Farris, T. S., *Applied Catalysis B: Environmental*, **1994**, L11
7. Kuchero, A. V., Slinkin, A. A., *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, 323
8. Karge, H. G., Zhang, Y., Beyer, H. K., *Catalysis Letters*, **1992**, 147
9. Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 4991
10. Chester, A. W., Dessau, R. M., Alemany, L. B., Woolery, G. L., *Zeolites*, **1986**, 14
11. Derouane, E. G., Pedersen, K., Topsøe, J., *Catal.*, **1981**, 41
12. Chong, P. J., Park, S. J., Lee, C. W., Stakheev, A. Y., *Catalysis Letters*, **1996**, 271
13. Stencel, J. M., Rao, V. U. S., Rhee, K. H., Dhere, A. G., Deangelis, R. J., *J. Catal.*, **1983**, 109.
14. Lishka, M. A., Barr, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 3178
15. Correa, C. M., Villa, A. L., Zapata, M., *Catalysis Letters*, **1996**, 27
16. Chang, Y.-F., Mccarty, J. G., Zhang, Y. L., *Catalysis Letters*, **1995**, 163
17. Winter, E. R. S., *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, Vol. 10, **1958**
18. Chang, Y.-F., Mccarty, J. G., Wachsmann, E. D., Wong, V. L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1994**, 283

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Preparação e Propriedades do Catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-Hexano

. Vicemário Simões¹
 . Arturo Montes R.²
 . Rômulo Cardoso³
 . Dilson Cardoso³

RESUMO

Com o objetivo de preparar catalisadores de Ni/HY e Ni-Pt/HY, neste trabalho foram estudadas as condições de dispersão do Ni na zeólita Y, tais como: razão de competição $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ e concentração de Ni. Os resultados mostram que, dependendo da forma em que se encontra a zeólita originalmente (NaY, NH_4Y ou HY), a razão de competição influi na eficiência de troca, assim como na temperatura de redução do Ni. A presença da Pt facilita a redução do Ni/HUSY, devido à dissociação do H_2 nas suas partículas, enquanto que na Ni/CaNaY, em virtude do posicionamento do Ca^{+2} nas pequenas cavidades, dificulta a migração do Ni para essas cavidades.

ABSTRACTS

With the aim to prepare Ni/HY and Ni-Pt/HY catalysts, in this work some conditions of dispersion of Ni on the Y zeolite were studied, like : the $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ competition ratio and the Ni concentration. The results show that, depending on the form of the original zeolite (NaY, NH_4Y or HY), the competition ratio influences the exchange efficiency, as well the reduction temperature of Ni. The presence of Pt enhances the Ni/HUSY reduction due to the H_2 dissociation on its particles, and in the case of Ni/CaNaY, due to Ca^{+2} occupation of the small cavities, the Ni migration is hindered.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a isomerização de alcanos lineares tem despertado um grande interesse na indústria de refino de petróleo^{1,2}, devido a mudanças na legislação ambiental imposta por muitos países, que suspenderam o uso de tetraalquil-chumbo e determinaram a redução de aromáticos na gasolina, com vistas à proteção ambiental. O objetivo desta reação é aumentar a octanagem da gasolina, a partir principalmente de alcanos lineares de 5 e 6 átomos de carbono, provenientes da reforma ou destilação, que possuem um baixo índice de octanagem e transformá-los em isoparafinas com elevado índice de octanagem.

Nesta reação, pretende-se substituir os atuais catalisadores à base de Pt suportados sobre alumina halogenada, visto que estes apresentam problemas de corrosão e são susceptíveis à desativação e ainda requerem severos pré-tratamentos³. O material mais estudado para substituir o suporte são as zeólitas, por serem mais ativas, seletivas, estáveis e mais resistentes ao envenenamento por enxofre e água.

¹ Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba

² Instituto Universitário Tecnológico, Caracas, Venezuela

³ Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de S. Carlos

O aumento da qualidade dos componentes da gasolina tem conduzido, nas refinarias, ao desenvolvimento de novos processos e à formulação de novos catalisadores para este tipo de reação. A literatura revela um número razoável de trabalhos sobre a isomerização de n-heptano empregando catalisadores bifuncionais, usando a Pt como função metálica e zeólitas tipos Y, Mordenita, ZSM-5 e Beta como função ácida^{4,5}. Com relação à isomerização do n-hexano, há poucos trabalhos publicados usando Pt^{6,7} ou Ni^{8,9} como função metálica, suportados em zeólitas ácidas.

Assim sendo, e tendo em vista o alto custo da platina, este trabalho tem como finalidade preparar e caracterizar catalisadores bifuncionais utilizando o Ni ou uma combinação de Ni-Pt como função metálica e a zeólita Y na forma ácida (HY) como suporte, com o objetivo de empregá-los na reação de isomerização do n-hexano.

PARTE EXPERIMENTAL

O complexo de hexamin-Ni, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ utilizado neste trabalho, foi preparado pelo método proposto por Brauer¹⁰, e sua pureza confirmada por diversas técnicas tais como: infravermelho (IV), difração de Raio-X (DRX, $\text{CuK}\alpha$), análise térmica (ATG, DTG) e microanálise. O complexo de níquel (II) foi utilizado nas trocas iônicas, através da metodologia de troca competitiva⁴, empregando duas zeólitas Y: uma amoniacal comercial, denominada NH_4Y , e outra protônica (Engelhard, EZ-190P), denominada HUSY. A dispersão do metal na zeólita foi efetuada da seguinte forma: (a) o suporte foi previamente seco por 2 horas a 110 °C; (b) 90% do volume total de água deionizada foram adicionados ao suporte, permanecendo sob agitação por 15 minutos; (c) a solução competitiva molar ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$) foi preparada com os 10% restantes do volume de água; (d) a fim de que a distribuição do Ni nas partículas da zeólita fosse a mais homogênea possível, 1/4 de volume da solução competitiva foi adicionado gota a gota sobre a solução contendo a zeólita e, a cada duas horas, adicionou-se mais 1/4 da solução competitiva; (e) terminada a adição da solução competitiva, o material permaneceu sob agitação por 24 ou 48 horas, dependendo do teor de metal a ser introduzido; (f) a seguir, o material foi filtrado e lavado até a completa eliminação de Cl^- , verificada pela adição de nitrato de prata; g) finalmente o sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por duas horas e submetido posteriormente à etapa de ativação (calcinação e redução).

Com o objetivo de introduzir o $\text{Ca}^{14,17}$ nas pequenas cavidades, foi realizada antes da troca iônica competitiva, uma troca iônica com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M) com a zeólita NaY, por um período de 24 horas de agitação. Logo após, este material foi submetido a calcinação com atmosfera de N_2 a uma taxa de 0,5 °C/min até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas.

Após a etapa de troca iônica competitiva, o material foi ativado conforme procedimentos descritos por Sachtler e Zhang¹¹, efetuando-se a calcinação com N_2 até 110 °C e logo após com ar sintético até 500 °C. A velocidade de aquecimento foi de 1 °C/min, com fluxo de gás de 100 ml/min, mantendo-se na temperatura máxima por um período de 2 h.

A fim de melhorar a eficiência de troca iônica competitiva com a zeólita HUSY (Engelhard, EZ-190P), efetuou-se uma troca iônica prévia desta com uma solução de cloreto de amônio (1,0 M) obtendo-se a amostra NH_4HUSY . Para compreender melhor a

interação do metal (Ni) sobre o suporte (zeólita Y), foi efetuada também troca iônica com uma zeólita NaY (comercial) e uma impregnação sobre SiO_2 (Acrosil 200 - Degussa).

As técnicas de caracterização das zeólitas usadas neste trabalho foram: difração de Raio-X (DRX, $\text{CoK}\alpha$), análise química de Al, Na e Ni por espectroscopia de absorção atômica (EAA), RMN de ^{27}Al e ^{29}Si , IV, adsorção de nitrogênio e ATD/ATG. As determinações de RTP (Redução à Temperatura Programada) foram realizadas em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2705) usando uma mistura de 5% H_2/N_2 , com taxa de aquecimento de 10 °C/min, vazão de gás de 40 ml/min, e empregando uma massa de 100 mg de amostra, a qual foi previamente seca a 200 °C por 1 h, sob atmosfera de N_2 . A composição da rede das zeólitas e a cristalinidade foram estimadas usando as normas da ASTM n.ºs. 3942-90 e 3906 85a, acrescentando no último caso, os índices (220) e (311), conforme sugerido por Giannetto¹², já que estes apresentam um aumento considerável em intensidade nas zeólitas submetidas a tratamentos de desaluminação.

Segundo Naccache¹³ a redução do Ni em zeólitas ocorre a altas temperaturas, em parte devido à sua grande mobilidade, o qual o leva a localizar-se em pequenas cavidades. Assim, para melhorar a sua redutibilidade, Feeley e Sachtler¹⁴ sugerem a adição de pequenas quantidades de um metal (Pd) facilmente redutível junto à solução de Ni. Neste trabalho foram acrescentadas quantidades de Pt, representando 10% (massa) do metal suportado. Para tanto, usou-se o $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ como precursor da Pt.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do complexo de níquel e das zeólitas Y

A pureza do complexo de níquel sintetizado foi confirmada através das técnicas de DRX, IV e microanálise de N, H e C. A análise por ATG/DTG mostra a remoção da amônia em três etapas, na proporção de 4:1:1, confirmando os resultados obtidos por Wendlandt¹⁵ (Figura 1).

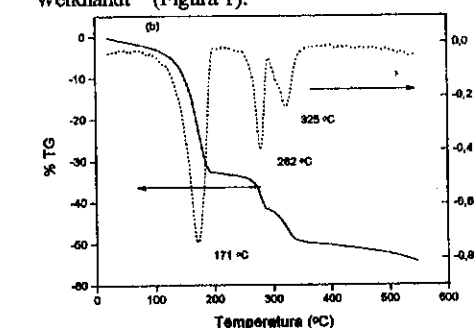


Figura 1 - ATG/DTG do complexo de níquel.

As zeólitas NaY, NH_4Y , HUSY e NH_4HUSY , usadas neste trabalho, apresentaram cristalinidade da ordem de 100%, tomando como padrão a zeólita NaY de alta pureza. A composição química das zeólitas está apresentada na Tabela 1, onde observa-se que as zeólitas NaY e NH_4Y coincidem, mostrando que as mesmas não possuem Al fora da rede. Os resultados da razão Si/Al estrutural, determinados

por DRX, indicam que, ao contrário, nas zeólitas ultra-estabilizadas a maior parte do alumínio é extra-estrutural. A razão Si/Al das zeólitas ultra-estabilizadas determinada por RMN-RAM ^{29}Si , foi de 11,2, mostrando uma boa concordância entre ambas as técnicas.

Tabela 1 - Resultados de análise química

Zeólita	NaY	NH ₄ Y	HUSY	NH ₄ USY
(Si/Al) _{global}	2,6	2,8	3,05	3,32
(Si/Al) _{rede, DRX}	2,6	2,8	11,2	11,2

O conteúdo de alumínio estrutural, calculado pela correlação proposta por Pichtner-Schmittler¹⁶, indica que a composição da cela unitária da zeólita HUSY foi $\text{Na}_{0,42} \text{H}_x^+ \text{AFR}_{31,8} [\text{Al}_{16} \text{Si}_{176} \text{O}_{384}]$, onde AFR representa as espécies de alumínio fora da rede. Ao realizar-se uma troca iônica com solução de NH_4Cl para formar a NH_4USY , cerca de 10% do AFR de baixa condensação foi extraído, passando a 28,5 Al/c.u..

A isoterma de adsorção de nitrogênio sobre a zeólita HUSY mostrou que esta possui um volume de $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ de microporos e de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ de mesoporos, formados durante o processo de desaluminação, com raio médio de 120 Å.

Troca iônica competitiva

Como na literatura não há informações sobre as condições de troca iônica para uma adequada dispersão do Ni sobre a zeólita Y, foram realizados ensaios utilizando inicialmente a NH_4Y . As trocas foram realizadas mantendo-se a concentração de $\text{NH}_4^+ = 0,1 \text{ M}$ e variando-se proporcionalmente as quantidades de solução de níquel e de amônio, de forma a manter constante a razão de competição $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$. Pela

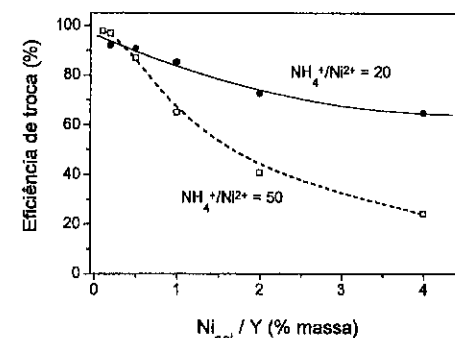


Figura 2 - Eficiência de troca em função da %Ni na zeólita NH_4Y .

Figura 2 observa-se que, com o aumento da quantidade de Ni em contato com a zeólita, há uma queda na eficiência de sua incorporação no sólido, calculada pela relação entre o teor de metal no sólido e o seu teor na solução. Entre os valores de competição estudados, a razão de 20 é a mais

indicada, pois para a razão 50 a eficiência de troca decresce mais rapidamente, devido ao elevado número de cátions amônio presentes na solução. Utilizando-se a zeólita HUSY com a razão de competição 20, observou-se, no entanto, um comportamento inverso (Figura 3): inicialmente a eficiência de troca é muito baixa, e, à medida que se aumenta o teor de Ni em contato com a zeólita, aumenta-se também a eficiência, atingindo-se valores de 100%. Paralelamente, observou-se uma forte queda no pH da mistura reacional para após o processo de filtração, apresentando um valor abaixo daquele medido na solução competitiva (pH=9,1), devido à hidrólise parcial

do complexo amoniacal de níquel. Após a troca com o menor teor de Ni, o pH final da solução caiu para 4,5 devido à liberação de prótons da zeólita (Figura 3). Nas soluções com maior teor de Ni, o valor do pH final aumenta continuamente devido à maior quantidade de solução do complexo empregada, permanecendo entretanto sempre abaixo de 9,1. Esses resultados indicam que há uma alta afinidade dos cátions Ni pela zeólita desaluminação, a qual decresce quando a solução se torna mais ácida.

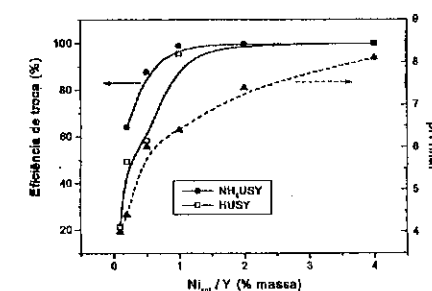


Figura 3 - Troca iônica com as zeólitas USY e NH_4USY ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}=20$).

na solução competitiva com $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}=20$.

Ativação do Ni e 0,1Pt+0,9Ni suportados

Após a troca iônica e calcinação, os difratogramas de Raio-X apresentaram uma diminuição na intensidade dos picos característicos na ordem de 10 a 30% em relação à amostra padrão (NaY), não

havendo, porém, nenhuma modificação na razão Si/Al de rede.

A fim de se entender melhor as espécies de Ni existentes nos catalisadores suportados na zeólita USY, determinaram-se inicialmente os perfis de RTP das amostras de Ni suportadas em materiais mais simples, como a SiO_2 e NaY. Na figura 4 estão apresentados os termogramas de RTP de dois teores de Ni: 0,5 e 1% e um de 0,1Pt-0,9Ni% (em massa) suportado

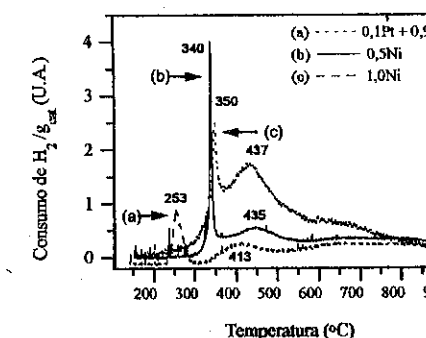


Figura 4- RTP das amostras com Ni e Ni+Pt preparadas por impregnação em sílica.

sobre sílica. O material que continha menor teor de Ni apresentou um pico muito intenso a 340 °C e outro, de menor intensidade a 435 °C. Ao aumentar-se a quantidade de Ni sobre a sílica, continuaram a aparecer os dois picos, a temperaturas pouco superiores, mas com um aumento significativo no consumo de H_2 , referente ao pico que aparece à temperatura próxima de 440 °C. Por outro lado, após a calcinação do complexo de hexamin-Ni a 500 °C em atmosfera oxidante para a remoção dos ligantes, a RTP do sólido resultante apresentou um único pico a 458 °C. Assim sendo, foi atribuído ao pico que aparece à maior temperatura nas amostras de Ni/SiO₂ (cerca de 440 °C) à redução de níquel na forma de NiCl₂. O pico que aparece a temperaturas mais baixas (cerca de 340 °C) certamente deve ser atribuído a Ni na forma catiônica, estabilizada através da interação com os grupos silanóis da superfície da sílica. A Figura 4 confirma também os resultados de Sachtler¹⁴, de que a adição de pequenas quantidades de um metal facilmente redutível pode facilitar a redução de um segundo: pela adição de 10% de Pt, o primeiro pico de redução do Ni cai em cerca de 90 °C, e o que aparece a temperaturas maiores decresce em 20 °C.

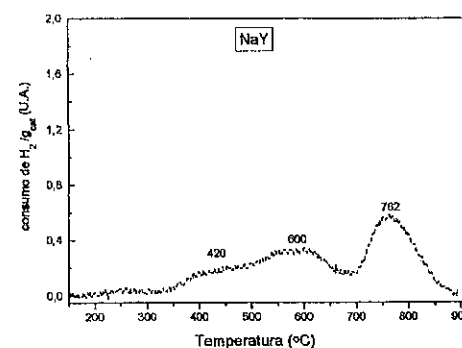


Figura 5 - RTP da amostra com 1%Ni sobre NaY.

A RTP da amostra contendo 1% de níquel suportado sobre zeólita NaY não desaluminada (Figura 5), mostrou que as temperaturas de redução se deslocam para valores bem mais altos que no caso da SiO₂. Este comportamento é devido à forte interação dos cátions Ni²⁺ com a rede aniônica da zeólita. Segundo Suzuki et alii¹⁷, à temperatura de 600 °C são reduzidos os cátions de Ni localizados nas grandes cavidades e, a 700 °C aos cátions que migraram para as

pequenas cavidades (cavidade sodalita e prisma hexagonal) durante a calcinação do material. A 420 °C, pode-se notar a existência de um ombro, aparentemente formado pela redução de Ni depositado, por exemplo, como oxidoreto, e possivelmente formado por hidrólise do complexo de níquel durante a etapa de troca iônica. A amostra que continha 1% de Ni suportado sobre HUSY apresentou um perfil de RTP muito semelhante daquele suportado sobre NaY (Figura 6). Entretanto, além dos dois picos de redução do Ni²⁺ a 600 e 770 °C, aparentemente há a tendência de formação de um terceiro pico a temperaturas superiores a 850 °C. Ensaios de RTP realizados com as zeólitas NaY e HUSY, sem a presença de Ni, mostraram o mesmo comportamento a temperaturas superiores a 850 °C, com a tendência de formação do pico somente na zeólita protônica. Pode-se concluir, portanto, que a subida da linha de base a estas temperaturas se deve à formação de água, pela desidroxilação dos sítios de Brönsted.

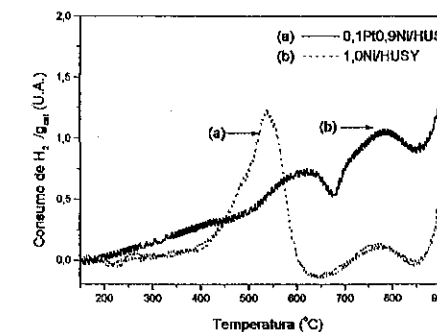


Figura 6 - RTP das amostras com 1%Ni e 0,1%Pt+0,9%Ni sobre HUSY

Como já verificado por Feeley e Sachtler¹⁴, no sistema Pd-Ni/NaY, a presença da Pt deve contribuir para melhorar a redutibilidade do Ni ao gerar os sítios metálicos necessários à dissociação do hidrogênio, facilitando assim a redução do Ni.

Uma das formas de evitar a migração do Ni para as pequenas cavidades (sodalita e prisma hexagonal), onde ele dificilmente pode ser reduzido, é a incorporação prévia de outros cátions¹⁷ nessas cavidades, tais como Mg, Ca ou Sr. A Figura 7 mostra a RTP da zeólita Ca-NaY contendo 1% de Ni, onde de fato se observa o desaparecimento do pico existente a 760 °C na amostra que não contém cálcio (Figura 5). Aparecem na Figura 7 somente o pico a 600 °C, das espécies presentes na grande cavidade da zeólita Y, e um pequeno pico a 430 °C que, como já dito anteriormente, possivelmente se deve à redução de espécies depositadas, como, por exemplo, oxidoreto de Ni.

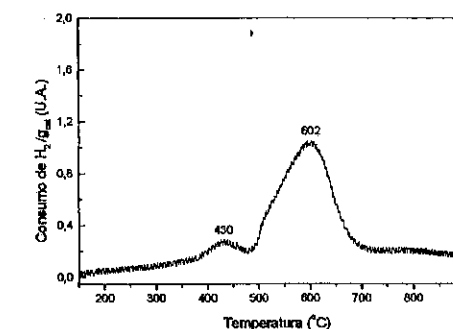


Figura 7 - RTP das amostras com 1%Ni na zeólita Ca-NaY

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que, dependendo da forma original em que se encontra a zeólita (NaY, NH₄Y ou HY), a razão de competição influi na eficiência de troca, assim como na temperatura de redução do Ni. A presença da Pt facilita a redução do Ni, devido à dissociação do H₂ nas suas partículas e a do Ca, devido à sua ocupação nas pequenas cavidades, impede a migração do Ni.

Outras conclusões que podem ser tiradas dos resultados são: (a) dentre as razões de competição estudadas, a de 20 apresentou uma melhor eficiência de troca; (b) a zeólita na forma amoniacal demonstrou um melhor grau de troca, quando comparada com a zeólita na forma protônica, devido a que esta promove um abaixamento do pH do meio reacional; (c) dependendo do suporte, há uma influência significativa na interação metal-suporte, conforme visto pelas temperaturas de redução mostradas nos perfis de RTP, de acordo com a sequência: (SiO₂ < NaY < HUSY).

REFERÊNCIAS

1. A. Corma, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.
2. P.J. Kuchar, J.C. et al., *Fuel Proc. Tech.*, **1993**, 35, 183.
3. A. Corma, em *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, NATO ASI Series, Serie C, eds. D. Barthomeuf, E. G. Derouane e W. Holderich, Kluwer Academic Publishers, vol. 352, 1992, p. 373.
4. G. Giannetto, F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Pérot, M. Guisnet, em NATO ASI Series, Serie B, eds. D. Barthomeuf, E. G. Derouane e W. Holderich, Plenum Press, vol. 221, 1990, p. 355.
5. A. R. Montes, Thèse, L'Université de Poitiers, Poitiers - France, 1987.
6. Z. Zhan, I. Manninger, Z. Paál e D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **1994**, 147, 333.
7. F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Giannetto, F. Chevalier, G. Perot e M. Guisnet, em *Zeolites: Facts, Figures, Future - 1989*, ed. P. A. Jacobs e R. A. van Santen, Elsevier Science Publishers B. V., vol. 49, 1989, p. 1339.
8. H. Exner e F. Fetting, *Chem. Eng. Tech.*, **1991**, 14, 200.
9. L. N. Shii e S. Bhatia, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1986**, 25, 530.
10. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, A. Press, vol. 2, 1965.
11. W. M. H. Sachtler and Z. Zhang, *Adv. Catal.*, **1993**, 39, 129.
12. G. Giannetto, *Zeolitas - Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Edit - Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
13. C. Naccache e Y. B. Taarit, em *Zeolites: Science and Technology*, NATO ASI Series, Serie E, eds. F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann e C. Naccache, Martinus Nijhoff Publishers, vol. 80, 1984, p. 373.
14. J. S. Feeley e W. M. H. Sachtler, *Zeolites*, **1990**, 10, 738.
15. W. W. M. Wendlandt e J. P. Smith, *The Thermal Properties of Transition - Metal Ammine Complexes*, Elsevier Publishing Company, 1967.
16. H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt e V. Parzelová, *Crystal Res. Tech.*, **1984**, 19, K1-K3.
17. M. Suzuki, K. Tsutsumi, H. Takahashi e Y. Saito, *Zeolites*, **1989**, 9, 98.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Avaliação de Catalisadores a base de Paládio e Alumina, Sintetizados por Combustão, na Reação de obtenção de Ácido Acético a partir de Etanol.

- Maria Conceição Greca¹
- Caetano Moraes²
- Márcio Raymundo Morelli³
- Ana Maria Segadães⁴

RESUMO

A síntese por combustão é um processo de preparação, direto e rápido, para produzir pós de óxidos cerâmicos multicomponentes, homogêneos, finamente divididos e não aglomerados, sem passar por etapas intermediárias de decomposição e/ou calcinação. O presente trabalho descreve a síntese por combustão de um catalisador a base de paládio e alumina e, compara a performance do mesmo, frente a reação de obtenção de ácido acético a partir da oxidação do etanol, com o sintetizado pela técnica convencional de impregnação de um suporte independente. O efeito das variáveis atuantes na reação de síntese sobre a formação das fases ativas do catalisador final, bem como, as características do pó produzido (morfologia e tamanho de grão), foram investigados e discutidos. Resultados demonstram que a síntese por autocombustão produz sólidos com áreas específicas 60% maiores que os produzidos pela síntese convencional. Os resultados de teste catalítico mostraram, para os catalisadores sintetizados por combustão, uma maior atividade e seletividade em ácido acético, frente à reação de oxidação do etanol.

ABSTRACT

Combustion synthesis is a quick, straightforward preparation process to produce homogeneous, very fine, crystalline and unagglomerated multicomponent oxide ceramic powders, without the intermediate decomposition and/or calcining steps. The present work describes the combustion synthesis of a palladium/alumina catalyst and its performance is compared, in the acetic acid formation from ethanol oxidation reaction, to the synthesized by usual technique of an independent support impregnation step. The effect of the reaction variables on the final catalyst phase formation and the characteristics of the powder produced (morphology and grain size) were investigated and also discussed. Results have shown that combustion synthesis produce solids with specific areas 60 % bigger than the produced by usual technique. The catalytic test results have shown high activity and acetic acid selectivity, from ethanol oxidation reaction, for combustion synthesis catalysts.

¹ Pesquisadora do Instituto Nacional de Tecnologia-Divisão de Química Inorgânica/Laboratório de Catálise e aluna do Curso de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UF RJ.

² Coordenador de Química Industrial do Instituto Nacional de Tecnologia e Professor da Escola de Química/UF RJ-Departamento de Engenharia Química.

³ Professor da Universidade Federal de São Carlos-Departamento de Materiais.

⁴ Professora da Universidade de Aveiro-Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho trata da obtenção de ácido acético diretamente a partir do etanol, via oxidação seletiva, empregando catalisadores a base de paládio e alumina, obtidos por três técnicas diferentes, a saber: (a) pela técnica convencional de impregnação da fase ativa (paládio), em um suporte independente (alumina); (b) pela síntese, por combustão, a partir da reação entre os precursores da fase ativa e do suporte; (c) pela síntese, por combustão, do suporte (independente) seguida da impregnação do mesmo pela fase ativa.

O método de síntese por combustão explora uma reação química exotérmica, geralmente muito rápida e auto-sustentada, e a sua característica fundamental é que o calor necessário para promover a reação é fornecido pela própria reação e não por uma fonte externa de calor.

Recentemente, a síntese de óxidos cerâmicos por combustão tem mostrado ser um processo rápido e eficiente de obtenção de pós homogêneos, cristalinos, muito finos e não aglomerados sem etapas intermediárias de decomposição e/ou calcinação⁽¹⁻³⁾. Estas características coincidem com os principais requisitos dos catalisadores e sugerem a possibilidade de preparação, em uma única etapa, do precursor óxido ou do próprio catalisador suportado.

Resumidamente, para produzir um óxido misto faz-se reagir uma mistura de sais solúveis em água (por exemplo, nitratos), contendo os íons metálicos desejados nas proporções adequadas, com um combustível como, por exemplo, a uréia. Reações redox como esta são fortemente exotérmicas e iniciam-se (ignição) a temperaturas muito inferiores à temperatura de formação do óxido pretendido. O calor liberado pela reação eleva rapidamente a temperatura do sistema com formação de chama e incandescência e, mesmo na ausência de uma fonte externa de calor, é capaz de se manter suficientemente elevada (acima de 1000°C) para que a síntese ocorra. A grande quantidade de gases liberados origina a formação de espuma cuja estrutura se transmite ao óxido produzido. A proporção de combustível é calculada com base nas valências que os elementos intervenientes apresentam nos produtos da reação (i.e. óxidos metálicos, CO₂, H₂O e N₂), de uma forma análoga à utilizada na química dos propulsores e explosivos⁽³⁻⁴⁾.

Como os cátions metálicos são misturados no estado líquido, a mistura é mantida em agitação devido à ebulição, e a reação é muito rápida sendo que, a homogeneidade do pó produzido é garantida. A baixa densidade da espuma líquida origina partículas de óxido de tamanho muito fino, quase sempre cristalinas devido à elevada temperatura atingida.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos Catalisadores:

Dependendo da técnica utilizada para a obtenção dos catalisadores finais, os precursores dos mesmos foram sintetizados de diferentes formas, a saber:

(a) Técnica convencional de impregnação da fase ativa em um suporte independente - O paládio foi suportado em α -Al₂O₃, segundo procedimento descrito detalhadamente na patente de invenção de nº 8901776⁽⁵⁾. A impregnação foi feita com um volume de solução aproximadamente igual ao volume de poros do suporte, resultando em um conteúdo de paládio de 1% em peso em relação ao do suporte. Esta relação metal/suporte, foi utilizada para todos os catalisadores sintetizados, e também é a sugerida em outros trabalhos descritos na literatura⁽⁶⁾.

(b) Síntese, por combustão, a partir da reação entre os precursores da fase ativa e do suporte - A síntese foi feita por reação de combustão de misturas de Al(NO₃)₃.9H₂O Merck e Pd(NO₃)₂ Aldrich, como fonte de cátions, e uréia CO(NH₂)₂ Labsynth r.g. como combustível (as misturas foram calculadas para uma base de 15 g de nitrato de alumínio). As quantidades apropriadas dos vários reagentes são colocadas em uma cápsula de sílica vítrea (~200 cm³) adicionando-se um pouco de água destilada para dissolução dos sais. A cápsula é então colocada sobre uma placa de aquecimento, no interior de uma capela com ventilação, e a mistura é levada rapidamente à ebulição (~300°C). Após 2-3 minutos de fervura, o líquido engrossa e forma uma espuma espessa, com liberação abundante de gases. A cápsula é então transferida para uma mufla pré-aquecida a 500°C onde ocorre a ignição. A reação produz incandescência que se mantém por menos de 1 minuto e resulta em uma espuma marrom, seca que facilmente se esfarela em pó.

(c) Síntese, por combustão, do suporte (independente) seguida da impregnação do mesmo pela fase ativa - A síntese foi feita pela reação de combustão de Al(NO₃)₃.9H₂O Merck com uréia CO(NH₂)₂ Labsynth r.g. A mistura foi calculada para uma base de 15 g de nitrato de alumínio e o procedimento experimental adotado, foi o mesmo que o descrito no item anterior. Após ter sido sintetizado o suporte, a impregnação do mesmo com paládio foi feita utilizando-se a técnica tradicional⁽⁶⁾.

Uma vez sintetizados, todos os precursores foram submetidos a uma etapa de redução, através da passagem de um fluxo de H₂ (30 ml/min), a uma temperatura de 400°C por 4 horas, para que os catalisadores finais fossem então obtidos.

Os precursores dos catalisadores finais, descritos em (a), (b) e (c), foram caracterizados por difração de raios-X (difratômetro Philips PW 1430/00, Cu/Ni), microscopia eletrônica de varredura (Cambridge Stereoscan 250 Mk3, após recobrimento com Au) e medida de área específica pelo método BET (equipamento CG 2000).

2.2 Teste Catalítico:

Os catalisadores sintetizados foram testados, frente a reação de oxidação de etanol, em um micro-reator dinâmico, com admissão de reagente por sistema de saturadores, onde o gás de arraste é o ar sintético que também é o agente oxidante da reação. A análise química foi realizada por um cromatógrafo em linha, com automação na injeção e no tratamento dos dados. O sistema dispõe de um detector, tipo FID, e as análises foram realizadas empregando-se coluna Porapak QS para determinação de eteno, acetaldéido, etanol, acetato de etila e ácido acético.

As condições experimentais utilizadas foram as seguintes: massa de catalisador de 0,5 g, diluição 1/4 com carborundum; volume de leito catalítico de 1,9 ml; tempo de contato de 3,8 s; razão molar etanol/ar na alimentação do reator de 0,03, abaixo do limite inferior de explosividade; pressão atmosférica; faixa de temperatura de operação do reator entre 140°C e 200°C. Nestas condições foram realizados ensaios visando verificar a influência dos fenômenos de transporte nos dados gerados. Os resultados obtidos mostraram que de fato trabalhou-se em regime cinético.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 1 representa os difratogramas de raios-X dos precursores obtidos a partir das três diferentes técnicas de síntese, descritas anteriormente.

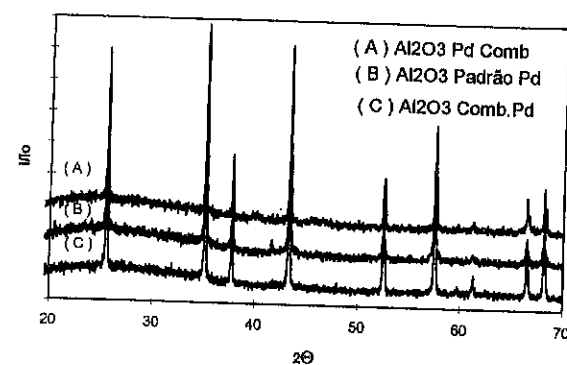


Figura 1-Difratogramas de raios-X dos precursores catalíticos.

As amostras apresentam-se semelhantes entre si, tendo como única fase cristalina detectável por difração de raios-X a α - Al_2O_3 (corindon).

A cristalinidade revelada pelos difratogramas não é tão óbvia quando se observam os pós em microscópio eletrônico de varredura (MEV), como mostra a Figura 2 (A). Para os catalisadores sintetizados por combustão, os fragmentos das bolhas da espuma seca produzida na reação, de paredes muito finas, são constituídos pelas partículas cristalinas detectadas pela difração de raios-X, cujos contornos não são visíveis mesmo com elevada ampliação.

Para todas as amostras, foi observado através do mapeamento de íons [Figura 2(B)], uma distribuição de paládio extremamente homogênea, garantindo assim, uma dispersão uniforme na superfície do suporte.

O precursor preparado pela técnica convencional de impregnação da fase ativa no suporte, apresentou uma área específica em torno de $12 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que os preparados pela reação de combustão (tanto aquele oriundo da reação entre os precursores da fase ativa e do suporte, como o oriundo da síntese do suporte, independente, seguida da impregnação do mesmo pela fase ativa), apresentaram valores para esta variável na faixa de $19 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, 60% maiores que os obtidos através do método convencional de síntese.

A Tabela 1 fornece os dados de conversão total, seletividade em acetaldeído e seletividade em ácido acético versus temperatura de reação, para os catalisadores sintetizados, frente a reação de oxidação do etanol. Os dados mostrados na tabela foram registrados após 6 horas de ensaio contínuo, sendo que, desde o início de cada ensaio estes dados foram obtidos a intervalos regulares de 60 minutos. Cabe registrar que os dados de seletividade, para todos os experimentos realizados, foram tomados a isoconversão.

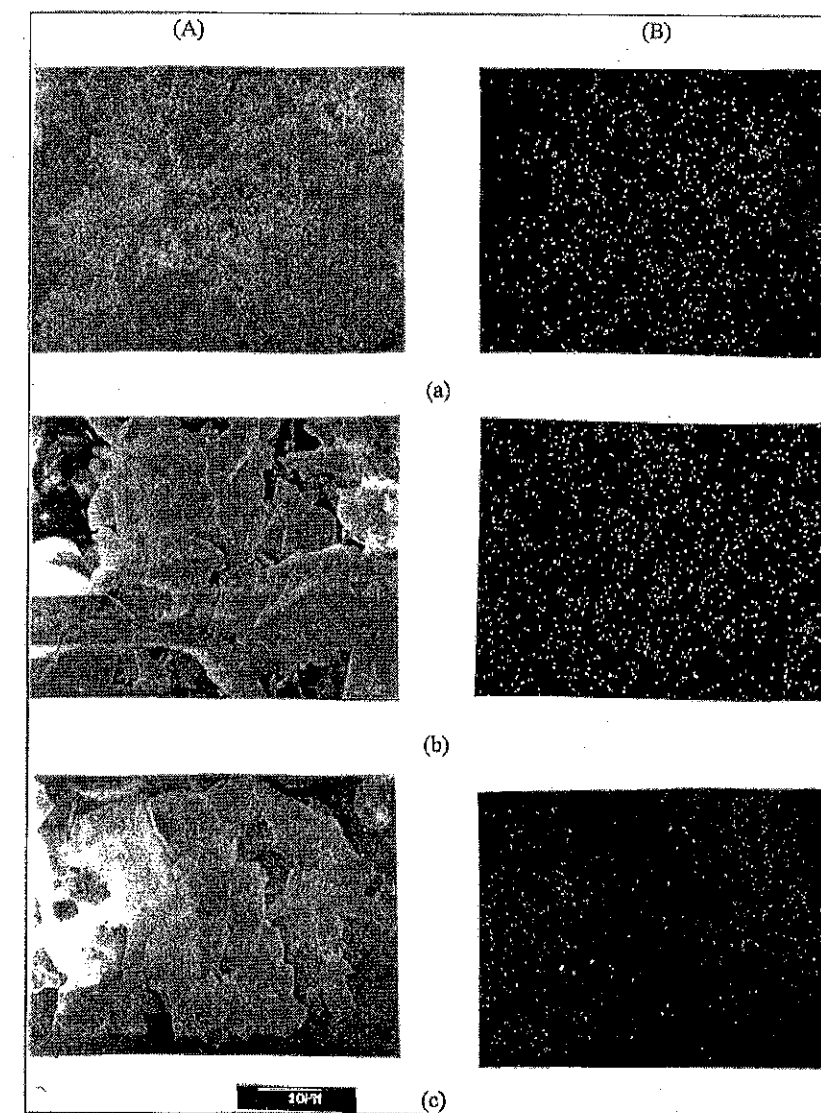


Figura 2-Micrografias em MEV dos precursores catalítico: (a) técnica convencional de impregnação da fase ativa no suporte; (b) síntese por combustão a partir da reação entre os precursores da fase ativa e do suporte; (c) síntese por combustão do suporte "independente" seguida de impregnação da fase ativa. (A) Superfície Geral; (B) Mapeamento de íons de paládio da área mostrada em (A).

Tabela 1-Dados de Teste Catalítico: CAT (a)-Técnica convencional de impregnação da fase ativa no suporte; CAT (b)-Síntese por combustão a partir da reação entre os precursores da fase ativa e do suporte; CAT (c)-Síntese por combustão do suporte "independente" seguida de impregnação da fase ativa.

	CAT (a)				CAT (b)				CAT (c)			
Temperatura de Reação (°C).	140	160	180	200	140	160	180	200	140	160	180	200
% Conversão Total.	50	57	60	100	92	96	98	100	80	93	99	100
% Seletividade em Acetaldeído.	32	25	28	5	22	22	20	3	18	20	17	3
% Seletividade em Ácido Acético.	45	48	46	-	56	58	59	-	57	60	63	-

Pela análise dos dados apresentados, na Tabela 1, observa-se que os catalisadores obtidos por reação de combustão foram mais ativos e seletivos que aquele sintetizado pela técnica convencional de impregnação da fase ativa no suporte. É observado também que a medida que a seletividade em ácido acético cresce, a seletividade em acetaldeído diminui, confirmando os resultados obtidos por Appel, L.G. et alii⁽⁷⁾, de que o mecanismo reacional é do tipo Mars e Van Krevelen e tem como uma das etapas intermediárias a formação de acetaldeído adsorvido na superfície catalítica.

Através da Figura 3 obtida da nota técnica de Moraes, C. et alii⁽⁸⁾, que mostra como evoluem as seletividades em acetaldeído e ácido acético com o tempo de um ensaio, para uma temperatura de reação de 140°C, quando se utiliza o catalisador obtido pela síntese convencional de impregnação da fase ativa ao suporte, observa-se que são atingidos valores constantes de seletividades para estes dois produtos reacionais somente após 6 horas de corrida. Para os catalisadores sintetizados por reação de combustão, a estabilidade do sistema reacional é imediata e os valores encontrados para as seletividades em acetaldeído e ácido acético após 6 horas de ensaio, são os mesmos que para 30 minutos.

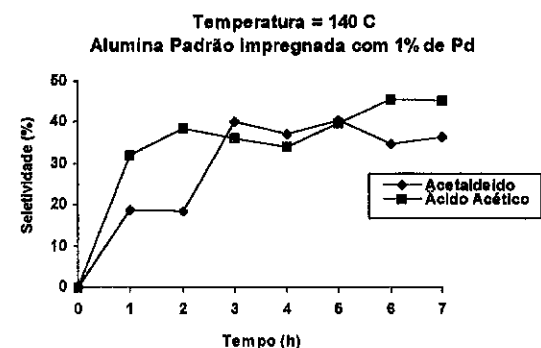


Figura 3-Seletividades em acetaldeído e ácido acético versus tempo de ensaio, para os catalisadores preparados pela técnica convencional de impregnação da fase ativa no suporte⁽⁸⁾.

4. CONCLUSÕES:

O presente trabalho mostra que a síntese do precursor de catalisadores de paládio em alumina, com teor de paládio metálico de 1 % em peso, pode ser realizada em uma única etapa, quer seja pela reação de combustão de misturas dos nitratos de alumina e de paládio com uréia, quer pela reação de combustão entre o nitrato de alumínio e a uréia, seguida de impregnação com paládio, restando apenas a etapa final de ativação do catalisador (redução, com fluxo de H₂ dos íons Pd²⁺ a Pd⁰).

Mostra, também, que os catalisadores obtidos por este novo método de síntese, apresentam uma maior atividade e seletividade em ácido acético, frente a reação de oxidação do etanol.

Os pós obtidos nas reações de combustão (tanto da mistura de precursores do suporte e fase ativa, como do precursor do suporte isoladamente), são cristalinos, muito finos e extremamente homogêneos, o que dificilmente poderá ser conseguido de uma forma tão simples através de outros métodos de preparação mais estabelecidos.

Se os resultados de caracterização dos catalisadores forem associados aos resultados de teste catalítico, chega-se a conclusão que, pela nova técnica de síntese, modificações morfológicas significativas são sofridas pelo suporte, no caso a alumina, não só quando obtida isoladamente, como quando obtida já com a fase ativa agregada. Os catalisadores oriundos destes dois tipos de precursores, apresentaram resultados de teste catalítico, para a reação de oxidação do etanol, semelhantes e mais promissores que aqueles obtidos quando se usa o catalisador sintetizado pela técnica convencional de deposição da fase ativa ao suporte.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Paulo Roberto da Silva Medeiros, membro do Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia e a Rogério Oliveira Espósito, aluno da Escola de Química da UFRJ, pela colaboração na parte experimental do trabalho. Agradecem também ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da COPPE/UFRJ, pelas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

1. S.S. Manoharan e K.C. Patil, J. Am. Ceram. Soc., **75** (4), 1012 (1992).
2. Y. Zhang e G.C. Stangle, J. Mater. Res., **9** (8), 1997 (1994).
3. D.A. Fumo, M.R. Morelli e A.M. Segadães, Mater. Res. Bull., **31** (10), 1243 (1996).
4. S.R. Jain, K.C. Adiga e V.R. Pai Verneker, Combustion and Flame, **40**, 71 (1981).
5. BRASIL, PI 8901776, Obtenção e pré-tratamento de um catalisador a base de paládio, bem como para o processo de preparação de ácido acético, 12p. (1989).
6. M.H.A. Santana e J.C. Moura, em Anais do 7º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1986, p.17.
7. L.G. Appel, S.E.C. Pereira, Z. Guimarães e C. Moraes, em Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise, 1989, Vol. 2, p.554.
8. C. Moraes, P.G.P. Oliveira e L.G. Appel, em nota técnica INT/87.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Contribuição ao Estudo dos Catalisadores de Reformação, pela Impregnação de um Segundo Metal e Mistura Física de Óxidos sobre Catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Pt-Re/Al₂O₃Eni Peroni¹Luiz Carlos Garla²

RESUMO

A partir de um catalisador comercial monometálico, Pt/Al₂O₃, preparou-se novos catalisadores bimetalícos, adicionando-se a ele óxidos e sais de lantânio, cério, molibdênio e estanho, através de mistura física no caso dos óxidos e de impregnação no caso dos sais. Usou-se também um catalisador comercial bimetalíco, Pt-Re/Al₂O₃. Os testes catalíticos mostraram que na reformação do n-hexano os catalisadores preparados através da impregnação do segundo metal apresentaram um melhor desempenho que os catalisadores preparados através da mistura física dos componentes.

ABSTRACTS

New catalysts were prepared from a commercial monometallic catalyst, Pt/Al₂O₃, by addition of oxides and salts of lanthanum, cerium, molybdenum and tin, first by physical mixture of the oxide and the commercial catalyst second by impregnation of the salt on the commercial catalyst. A commercial bimetallic catalyst, Pt-Re/Al₂O₃, was used as well. The catalytic tests showed that in the n-hexane reforming the catalysts prepared by impregnation of the second metal presented a better performance than the catalysts prepared by physical mixture.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores de Pt/Al₂O₃ estão entre os mais importantes tipos de catalisadores industriais, sendo bem conhecida sua atividade na conversão de hidrocarbonetos. Nesses catalisadores de função dupla ou bifuncionais o metal, em geral, possui alta atividade para hidrogenação e desidrogenação, facilitando a conversão de compostos alicíclicos em aromáticos e permitindo que as reações de isomerização ocorram a temperaturas mais baixas diminuindo a tendência para a formação de coque¹. Nos últimos anos catalisadores constituídos por uma mistura de óxidos metálicos com ingredientes promotores adequados ganharam importância.

Para verificar se a forma de preparação na introdução do segundo metal influencia o desempenho dos catalisadores como se afirma na literatura², planejou-se usar um catalisador comercial de platina-alumina e adicionar a ele o segundo metal através da impregnação de um sal desse metal seguida da sua redução a metal, "in situ" e, também, através da mistura física entre um óxido do metal e o catalisador comercial, uma vez que óxidos metálicos também estão sendo amplamente utilizados com essa mesma finalidade.

¹ Mestre em Química Inorgânica pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

² Professor Doutor do Departamento de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

EXPERIMENTAL

Na preparação por mistura física, juntou-se o catalisador comercial de platina-alumina e o óxido em quantidade suficiente para garantir a presença de 0,3%, em massa, do segundo metal. A mistura foi pulverizada e seca em estufa a 120 °C. Usou-se os óxidos de lantânio, molibdênio, cério e estanho que possuem acidez diferentes. Na preparação por impregnação colocou-se o catalisador comercial de platina-alumina, em um balão de vidro junto com uma solução aquosa de um sal do segundo metal, preparada com quantidade suficiente para uma proporção de 0,3% do metal em massa. Agitou-se a mistura, na temperatura ambiente, em um evaporador rotatório, por 5 horas e, em seguida, sob aquecimento e pressão reduzida, até a completa evaporação da água. Colocou-se a mistura em estufa a 120 °C por aproximadamente 12 horas para assegurar uma secagem completa. Uma parte de cada um dos catalisadores preparados foi calcinada por 2 horas, a 900 °C, e a outra parte mantida sem modificação.

Determinou-se a acidez superficial, fazendo-se passar gás amoníaco seco, usando argônio como gás de arraste, durante aproximadamente 10 horas, através de uma amostra do catalisador. Em seguida passou-se apenas argônio durante 60 minutos, através do leito catalítico para retirar o excesso do gás que não tinha sido adsorvido. Após isso, realizou-se a análise espectrofotométrica de absorção na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para identificar e determinar semi-quantitativamente os sítios catalíticos ácidos, usando um espectrofotômetro Nicolet modelo 5ZDX FT-IR.

Os testes de atividade e de seletividade catalíticas foram realizados em um microrreator de pyrex de parede dupla com entrada pelo topo e saída lateral sendo a amostra suportada por uma placa de vidro sinterizado, usando hidrogênio como gás carregador sob fluxo constante de 0,5 L/h e velocidade de injeção de substrato igual a 0,65 mL/h.. As amostras foram ativadas "in situ", sob fluxo constante de hidrogênio, a temperatura ambiente por 20 minutos, depois a 300 °C por 1 hora e a seguir a 477 °C durante 16 horas. O substrato foi injetado na corrente gasosa por um injetor automático e conduzido ao leito catalítico por um duto de aço inox que liga todo o sistema de gás de arraste ao reator durante 10 horas. Os produtos gasosos efluentes foram identificados por cromatografia em fase gasosa, ressonância magnética nuclear de ¹H e espectrometria de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Representa-se os catalisadores Pt/Al₂O₃ por E-1 e Pt-Re/Al₂O₃ por E-2. As letras L, C, M e S indicam lantânio, cério, molibdênio e estanho. O número 1 indica o óxido puro e os outros números simbolizam a forma de preparação dos catalisadores: - o 2 mistura física, o 3 mistura física calcinada, o 4 impregnada e o 5 impregnada calcinada.

A força ácida de um sólido pode ser definida através de sua capacidade em converter uma base, que é adsorvida sobre sua superfície, em seu ácido conjugado correspondente. Se a conversão envolve uma transferência de um próton para as espécies adsorvidas, a acidez é do tipo de Brønsted, mas se a superfície doa um par de elétrons para as espécies adsorvidas a acidez é do tipo de Lewis³.

Existem vários métodos para se estimar a quantidade total dos centros ácidos e a distribuição de sua atividade através da adsorção física ou química de uma base na superfície dos sólidos. Em princípio, bases como a amônia e a piridina adsorvem-se de maneira diferente sobre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, e estas formas podem ser identificadas e avaliadas através da espectroscopia de absorção na região do Infravermelho. Pode-se usar tanto a altura como a área dos picos para comparações quantitativas ou semi-quantitativas.

Nas figuras 1 e 2 apresenta-se as bandas de interesse dos espectros de absorção na região do infravermelho para os catalisadores comercial e preparados, antes e após a adsorção de amônia.

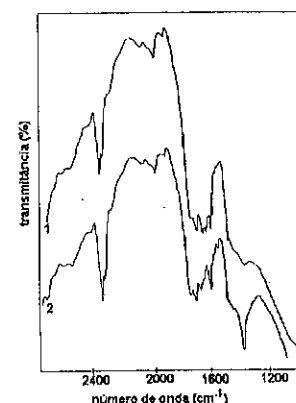


FIGURA 1. Bandas de absorção na região do infravermelho para o catalisador comercial E-1. 1. sem amônia e 2. com amônia.

As fortes absorções na região de 1430 a 1450 cm^{-1} , correspondem à deformação angular assimétrica de N-H, para o caso de adsorção sobre os sítios ácidos de Brønsted. As bandas que aparecem na região de 1600 a 1620 cm^{-1} , correspondem à deformação angular assimétrica de N-H, para o caso de adsorção sobre os sítios ácidos de Lewis e mostram menor intensidade. Com base na altura dos picos dessas absorções pode-se afirmar que os catalisadores estudados apresentam um maior número de sítios ácidos de Brønsted do que sítios ácidos de Lewis. Os catalisadores que foram impregnados e não calcinados, curva C, mostram maior número de sítios ácidos de Brønsted, que os catalisadores preparados pelos outros métodos, no caso das séries do lantânio, I, do cério, II, e do molibdênio, III. Para a série do estanho, IV, no entanto, é o catalisador que foi preparado por mistura física sem calcinação, curva A, que apresenta o maior número de sítios ácidos de Brønsted.

Na figura 3 mostram-se o cromatograma: do n-hexano, 99,54%, que se utilizou como substrato, A, e os cromatogramas típicos obtidos nos testes de conversão térmica realizados na ausência de catalisador a 400 °C, B e a 477 °C, C e o cromatograma típico do teste de conversão realizado na presença do catalisador E-1 a 477 °C, D.

Na figura 4 mostra-se a variação da porcentagem de atividade de conversão do substrato em função da temperatura na ausência e presença do catalisador. Na ausência do catalisador praticamente não ocorreu nenhuma conversão até à temperatura de 400 °C e a partir dessa temperatura começou uma pequena conversão do substrato que aumentou com a temperatura chegando a cerca de 17% na temperatura de 477 °C.

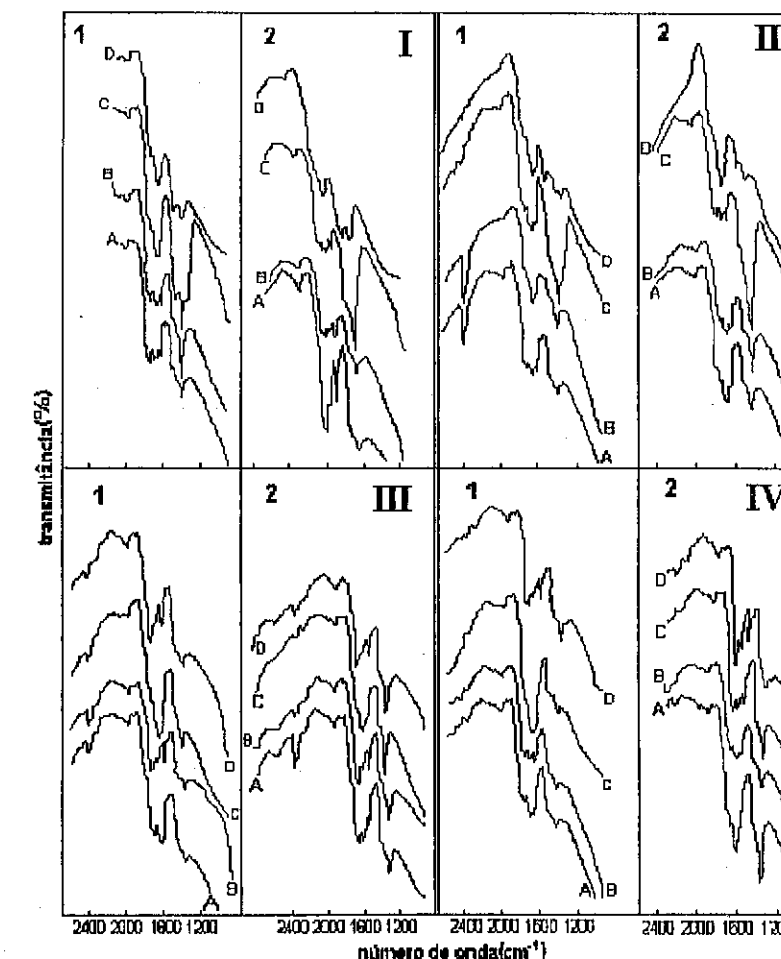


FIGURA 2. Bandas de absorção na região do infravermelho dos catalisadores (A) mistura física, (B) mistura física calcinada, (C) impregnada e (D) impregnada calcinada, das séries: I. do lantânio, II. do cério, III. do molibdênio e IV. do estanho 1. sem amônia e 2. com amônia

Na presença do catalisador a conversão começa na temperatura de 300 °C aumentando até cerca de 51% do substrato na temperatura de 477 °C. Esse valor 3 vezes maior de conversão mostra que os resultados obtidos devem-se principalmente ao uso do catalisador.

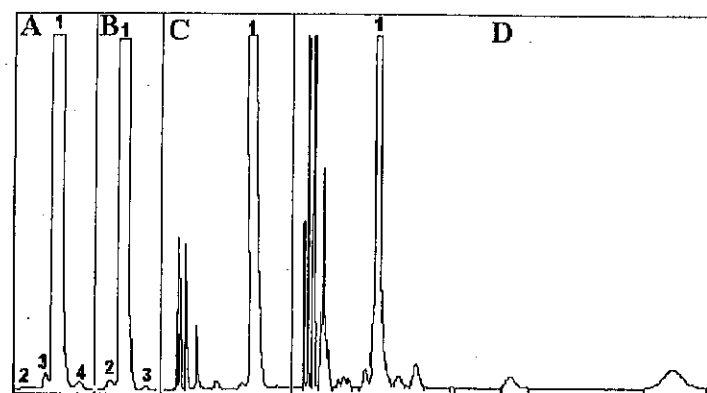


FIGURA 3. Cromatogramas típicos.
1. n-hexano; 2. Isopentano; 3. Metilpentano e 4. Metilciclopentano

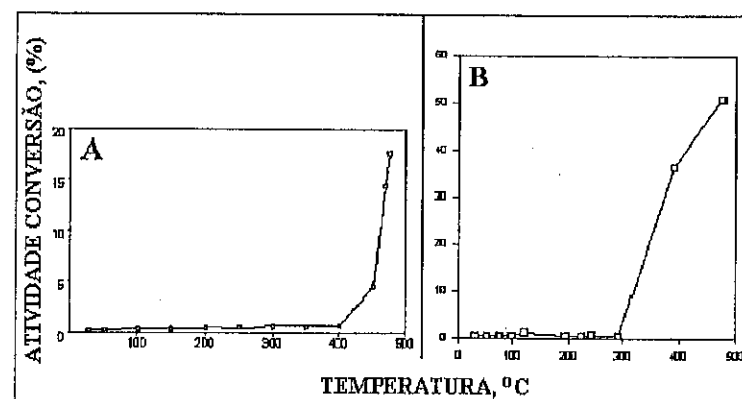


FIGURA 4. Variação da conversão do n-hexano:
A na ausência de catalisador e B para o catalisador E-1.

Na figura 5 observa-se a atividade média de conversão para todos os catalisadores. Verifica-se que somente três catalisadores, o EC-4, o EM-4 e o EC-2 apresentam atividade média de conversão maior que aquela do catalisador comercial, E-1, indicando que na maioria dos casos não se obteve o resultado esperado de aumentar essa atividade. Fica claro, no entanto, que o método de preparação influencia o desempenho do catalisador. Observa-se também que para as séries do lantânio e do estanho a maior atividade média é exibida pelos catalisadores preparados através da mistura física sem calcinação enquanto que para as séries do cério e do molibdênio isso ocorre para os catalisadores impregnados sem calcinação. Assim, não se observa nenhuma tendência única para todas as séries. Esperava-se que os catalisadores com maior número de sítios ácidos seriam os que teriam uma maior atividade, o que ocorreu para as séries do cério, do molibdênio e do estanho, mas não para a série do lantânio.

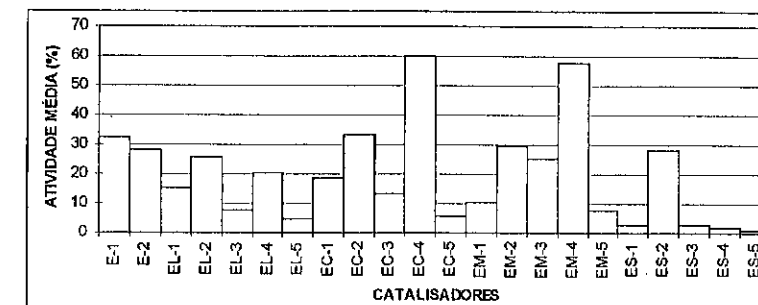


FIGURA 5. Atividade média de conversão para todos os catalisadores

Para facilidade de interpretação, considera-se no presente trabalho, a seletividade para determinado tipo de reação, isto é, seletividade de craqueamento, C_1-C_5 , para todos os produtos das reações de craqueamento; seletividade de isomerização, iC_6 , para todos os produtos das reações de isomerização. Além desses formam-se também o metilciclopentano, (MCP), o benzeno, (Z) e outros produtos de reação que aparecem em menor concentração, como o n-heptano, o metilcicloexano, o tolueno e o cicloexeno.

Também para a seletividade não é possível estabelecer, como no caso das atividades, uma tendência única que pudesse ser associada à presença ou não de um segundo metal, ou ainda à acidez dos óxidos, devido às exceções apresentadas.

Na figura 6, mostra-se a seletividade média para a formação de produtos de craqueamento C_1-C_5 .

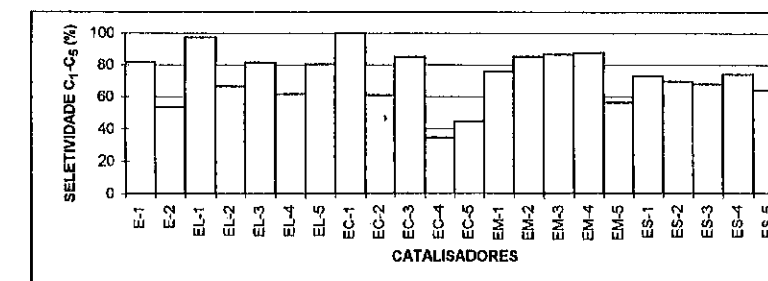


FIGURA 6. Seletividade média de craqueamento para todos os catalisadores

Os sítios ácido são os principais responsáveis pelas reações de craqueamento e isomerização e se esperava que quanto maior a acidez, maior também seria a quantidade dos produtos de craqueamento e isomerização⁵.

Somente o EC-3, o EM-2, o EM-3 e o EM-4 apresentaram craqueamento ligeiramente maior que o catalisador de partida, sendo o EL-3 e EL-5 praticamente iguais. Os catalisadores da série do estanho apresentaram um craqueamento ligeiramente menor que o E-1. O EC-4 que mostrou a maior atividade média, exibe uma seletividade de craqueamento cerca de 50% menor que o E-1. Dessa maneira seu aumento de atividade média não se deve ao craqueamento mas sim à formação de outros produtos. Para o EM-4, segundo catalisador com grande aumento da atividade média, isso se deve ao aumento do craqueamento.

Na figura 7 mostra-se a seletividade média para a formação de produtos de isomerização alifáticos com seis átomos de carbono. São os catalisadores da série do estanho e o EM-5, que produzem a maior quantidade de isômeros C₆. O ES-2 é exceção.

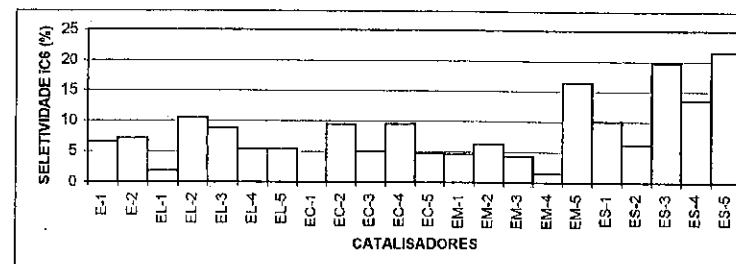


FIGURA 7. Seletividade média de isomerização para todos os catalisadores

Na figura 8 exibe-se a seletividade média para a formação de metilciclopentano.

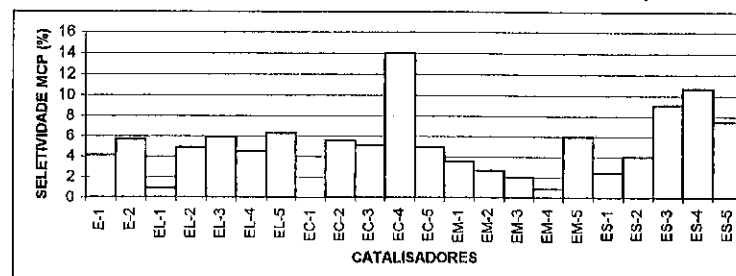


FIGURA 8. Seletividade média de formação de metilciclopentano, (MCP), para todos os catalisadores

Novamente é o catalisador EC-4 que apresenta a maior seletividade, sendo que os catalisadores ES-3, ES-4 e ES-5 vêm logo a seguir.

Na figura 9 apresenta-se a seletividade média para a formação de benzeno. Um grande número de catalisadores apresenta uma seletividade maior que a do catalisador de partida E-1. Outra vez o melhor catalisador para essa reação é o EC-4 seguido de EC-5; também o EL-4 é um bom catalisador para essa reação.

É interessante salientar que dentre os catalisadores com maior atividade média de conversão, o EC-4 deve essa posição à maior produção de MCP e Ø, ao contrário do EM-4 que a deve à sua grande capacidade de craqueamento. Por outro lado os catalisadores que tiveram o segundo metal adicionado através da impregnação apresentaram maior seletividade para a formação de Ø que aqueles que tiveram o segundo metal adicionado através de mistura física, com exceção do catalisador de estanho, e que todos os catalisadores mostraram maior formação de produtos de craqueamento do que de qualquer outro produto. Para os catalisadores E-1, monometálico, e E-2, bimetálico, parece ser correta a informação ⁴ de que a adição do segundo metal aumenta a capacidade de formar moléculas desidrogenadas, que a seguir são isomerizadas em um sítio ácido, pois o E-2 apresenta no início menor craqueamento e maior formação de MCP, Ø e outros produtos de maior número de átomos de carbono.

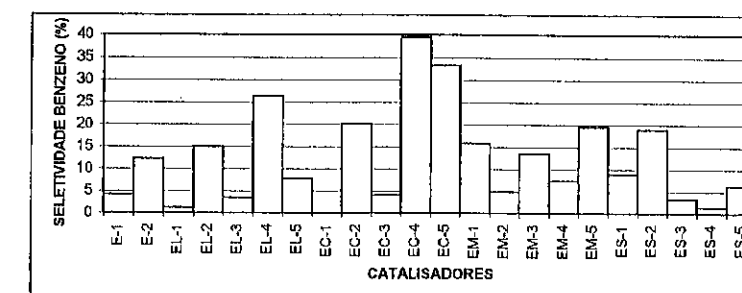


FIGURA 9. Seletividade média de formação de benzeno, Ø, para todos os catalisadores

Todos os catalisadores sofreram desativação progressiva até certo ponto. Na prática, a desativação limita o tempo de vida do catalisador, e o tempo de vida efetivo é um parâmetro de considerável significado econômico. Em geral, a desativação é resultado tanto de uma mudança na composição química do catalisador, resultando na adição ou remoção de substâncias, quanto na mudança de textura e estrutura do catalisador ou tanto pela combinação dos três fatores. Se as razões da desativação são compreendidas, é possível planejar procedimentos de regeneração, apesar de muitos casos não ser possível, ou ser possível apenas até certo limite ³, o que ocorreu, no presente trabalho, devido às variações descritas.

CONCLUSÃO

Pode-se afirmar que a maneira de preparar o catalisador realmente influencia o desempenho que ele vai apresentar, tanto na atividade de conversão quanto na seletividade dos produtos formados. Não foi possível estabelecer uma tendência única para o desempenho de todos os catalisadores preparados, devido à enorme variação dos resultados exibida por eles. Nem todos os catalisadores bimetálicos apresentaram baixa taxa de desativação, aumento da atividade de conversão e, aumento na seletividade de aromatização. Em cada série, o melhor desempenho foi mostrado pelo catalisador com maior número de sítios ácidos de Brønsted presentes. A calcinação piorou o desempenho de conversão, tanto inicial, quanto final, para todos os catalisadores preparados, com exceção do EM-3, mistura física calcinada. O catalisador EC-4, impregnado, é o que apresenta a menor variação entre a conversão inicial e final do substrato, e o que mostra a maior seletividade inicial para aromatização, confirmando o que aparece na literatura.

BIBLIOGRAFIA

1. F. M. Dautzenberg e H. B. M. Wolters, *J. of Catal.*, 1978, 51, 26.
2. R. Becaude, F. Bussiere, F. Figueras e J. P. Mathieu, em *Preparation of Catalysts*, editado por B. Dalmon, P. A. Jacobs e G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam, 1976.
3. J. R. Anderson e K. C. Pratt, em *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, 1985.
4. R. Burch, L. C. Garla e J. S. Hennessy, *A. C. S. Div. Pet. Chem.*, 1983, apresentado no Symposium on Multimetallic Catalysis, American Chemical Society.
5. R. Ciola, em *Fundamentos da Catálise*, 1981, Ed. Moderna/Edusp, 1ª ed., São Paulo.

- Alexandre Eleutério¹
- Juliana F. Santos¹
- Fabio B. Passos¹
- Donato A. G. Aranda²
- Martin Schmal³

RESUMO

O emprego do método de troca iônica e a adição de lítio a catalisadores Pt/Nb₂O₅ foram investigados neste trabalho, empregando-se técnicas de redução à temperatura programada, quimissorção de H₂ e CO, espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa e como teste catalítico a conversão do n-heptano. Após calcinação, o precursor superficial presente é o óxido de platina, tal como anteriormente observado para catalisadores Pt/Nb₂O₅ preparados por impregnação a seco. Para algumas amostras foi observada auto-redução durante a etapa de calcinação com formação de partículas de platina metálica de baixa dispersão. Os catalisadores Pt/Nb₂O₅ preparados por troca iônica apresentaram uma alta formação de olefinas em relação a formação de aromáticos na conversão do n-heptano. Entretanto, uma alta seletividade a produtos de hidrogenólise também foi observada. Para algumas das amostras contendo lítio, houve supressão das reações de desidrogenação e aromatização com um aumento das reações de hidrogenólise em posição central.

ABSTRACT

The use of the ion-exchange method and the addition of lithium to Pt/Nb₂O₅ catalysts were investigated in this work, using the techniques of temperature programmed reduction, H₂ and CO chemisorption, Diffuse Reflectance UV-Vis spectroscopy and as catalytic test, the conversion of n-heptane. The superficial precursor present after the calcination step is the platinum oxide, as previously observed for Pt/Nb₂O₅ catalysts prepared by the incipient wetness method. For some of the samples, auto-reduction was observed during the calcination step, with the formation of low dispersion metallic platinum. The Pt/Nb₂O₅ catalysts prepared by ion-exchange showed a high formation of olefins, as compared to the formation of aromatics in the conversion of n-heptane. However, a high selectivity for hydrogenolysis products was also observed. For some of the lithium containing samples, there was a suppression of the dehydrogenation and aromatization reactions, with an increase on the central C-C bond hydrogenolysis.

¹Departamento de Engenharia Química - UFF.

²NUCAT- Programa de Engenharia Química, COPPE - UFRJ.

³NUCAT- Programa de Engenharia Química, COPPE e Escola de Química - UFRJ.

INTRODUÇÃO

Catalisadores Pt/Nb₂O₅ foram investigados recentemente¹ obtendo-se resultados bastantes promissores para a utilização destes catalisadores em reações de desidrogenação de alcanos. A distribuição de produtos para estes catalisadores se caracterizou por apresentar uma maior formação de olefinas em detrimento a produtos de reações de hidrogenólise, craqueamento, isomerização e aromatização, a partir do n-heptano a 500°C. Entretanto, estes catalisadores apresentaram baixa estabilidade, com uma alta desativação devido à formação de coque. Além disso, mesmo quando baixas temperaturas de redução (300°C) foram empregadas, tais catalisadores apresentaram frações expostas de metal ativo mais baixas do que as apresentadas para catalisadores Pt/Al₂O₃ com teores similares.

Neste trabalho, será testado o emprego do método de troca iônica para a preparação destes catalisadores. No caso de catalisadores Pt/SiO₂, a preparação por troca iônica empregando Pt(NH₃)₄Cl₂ como precursor, levou a catalisadores mais bem dispersos após a etapa de calcinação do que quando o método de impregnação seca² foi empregado.

Além disso, será investigado o efeito da adição de lítio a estes catalisadores. Lítio é um promotor presente em catalisadores de platina³, e há interesse em conhecer seu efeito em catalisadores a base de Nb₂O₅. Os catalisadores preparados foram examinados pelas técnicas de redução à temperatura programada (TPR), quimissorção de H₂ e CO, espectroscopia de absorção no UV-Vis com reflectância difusa (DRS) e avaliados na reação de conversão do n-heptano.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os catalisadores Pt/Nb₂O₅ foram preparados pelo método de troca iônica, seguindo metodologia descrita por Benesi et al.². Cinco gramas de suporte eram mantidos sob agitação em uma solução aquosa contendo Pt(NH₃)₄Cl₂, à qual era adicionada NH₄OH (1N) para tamponar a solução em pH 10. A solução foi mantida sob forte agitação durante 4 horas, e em seguida a mistura reacional foi filtrada, e lavada com água destilada e deionizada. O sólido resultante foi seco a 120°C por 24h. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados a 500°C por 2 horas em uma mufla. De forma a avaliar o efeito da metodologia de calcinação, um catalisador Pt/Nb₂O₅ foi calcinado a 300°C.

A adição de lítio foi efetuada empregando-se o método de impregnação a seco, no qual uma solução aquosa de LiCl era adicionada ao catalisador Pt/Nb₂O₅ em um volume igual ao volume de poros da nióbia. Após a impregnação, a mistura foi seca a 120°C e calcinada a 500°C.

Os teores de platina e de lítio dos catalisadores foram determinados por absorção atômica. As amostras preparadas continham 1% em peso de Pt, e o teor de lítio foi variado em 0,1%, 0,5% e 1,0% em peso.

As análises de TPR foram obtidas em aparelhagem convencional, utilizando detector de condutividade térmica. Amostras contendo cerca de 10 mg de fase ativa foram submetidas a secagem com fluxo de argônio a 120 °C por 30 min. As reduções foram efetuadas até 500 °C, a uma taxa de 10 °C/min, empregando uma mistura de 1,5% de hidrogênio em argônio.

As amostras calcinadas foram caracterizadas em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5 UV-Vis-NIR, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick Sci.). Antes das medidas as amostras eram secas a 120°C por 16 h em uma estufa. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a temperatura ambiente, e, de forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância $R(\lambda)$ da amostra era dividida pela reflectância do suporte, antes do cálculo da função Kubelka-Munk.

Os experimentos de quimissorção de H_2 e CO foram realizados em aparelhagem volumétrica automática ASAP2000 da Micromeritics. Após redução a 300°C ou 500°C, as amostras eram evacuadas na temperatura de redução por 30 min e resfriadas a temperatura ambiente para a obtenção das isotermas total e reversível.

A conversão do n-heptano foi realizada em um micro-reator de vidro sob pressão atmosférica 500 °C. Cerca de 200 mg da amostra eram previamente secos sob 30 mL/min de N_2 e em seguida reduzidos sob a uma vazão de 30 mL/min de H_2 a 500°C por 1h. A mistura reacional era obtida por saturação de H_2 com n-heptano a temperatura ambiente, obtendo-se uma razão H_2 /n-heptano igual a 16. A composição da mistura gasosa de saída era acompanhada em função do tempo, por um cromatógrafo equipado com detector de ionização em chama e uma coluna capilar KCl/AlO₃ de 50m.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis de TPR dos catalisadores são apresentadas na Figura 1. O perfil do catalisador Pt/Nb₂O₅ calcinado a 500°C, apresentou um máximo a 110°C referente à redução do óxido de platina, e um ombro largo em torno de 200°C. Além disso, um consumo em torno de 380°C foi observado, e é atribuído à redução da nióbia⁴. Os catalisadores Pt-Li/Nb₂O₅ apresentaram perfis similares, indicando que a presença de lítio não alterou o precursor superficial.

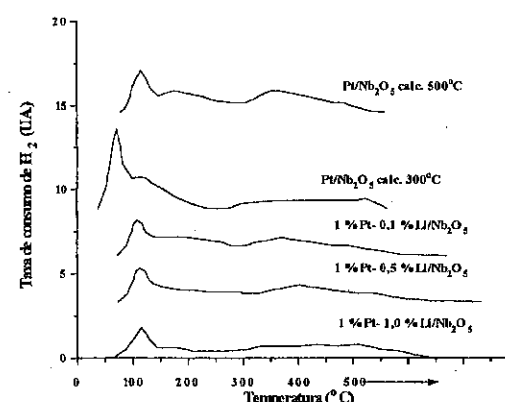


Figura 1 - Perfis de TPR de catalisadores Pt/Nb₂O₅.

Na Tabela 1 estão listados os consumos de H_2 observados durante a redução. Nota-se que a presença de Li provocou um decréscimo no consumo de H_2 . Este decréscimo foi causado provavelmente pela formação de partículas de Pt reduzidas,

durante a etapa de calcinação. Quando há a decomposição do complexo amoniacal, há a formação de NH_3 , formando uma atmosfera redutora capaz de causar a redução da Pt. Como a calcinação da maioria dos catalisadores foi realizada em uma mufla, sem a passagem de fluxo de ar, é possível que tenha ocorrido esta decomposição. Além disso, a redução do suporte durante as medidas de TPR também foi influenciada, pois o decréscimo no consumo de H_2 foi observado tanto para o consumo devido à redução do metal, quanto para o consumo devido à redução do suporte. Conforme pode ser observado na Tabela 1, a fração de consumo de H_2 devido ao metal foi praticamente constante para todos os catalisadores calcinados a 500°C.

Para o catalisador calcinado a 300°C com fluxo de ar, o consumo de H_2 referente à redução do metal foi maior do que o para o catalisador calcinado sem passagem de ar, o que é consistente com a hipótese de redução da platina durante a calcinação sem passagem de ar.

Tabela 1- Consumo de H_2 durante medidas de TPR.

Catalisador	Consumo de H_2 durante o TPR ($\mu\text{mol/gcat}$)	Fração de consumo devido ao metal (%)
1% Pt/Nb ₂ O ₅ calc. 500°C.	84,9	56,0
1% Pt/Nb ₂ O ₅ calc. 300°C.	85,4	68,7
1%Pt-0,1%Li/Nb ₂ O ₅	82,7	55,3
1%Pt-0,5%Li/Nb ₂ O ₅	67,5	49,0
1%Pt-1 %Li/Nb ₂ O ₅	46,4	42,7

Resultados de espectroscopia de absorção no UV-Vis com reflectância difusa (DRS) são mostrados na Figura 2. O catalisador Pt/Nb₂O₅ apresentou uma banda a 410 nm, referente à presença do óxido de platina⁵. Os catalisadores contendo Li apresentaram uma banda adicional a 340 nm que é normalmente associada a um complexo oxiclorado de platina⁵. Uma pequena quantidade deste complexo pode ter sido formada devido a adição de cloreto quando da impregnação com a solução de cloreto de lítio. Além disso, observa-se que os espectros dos catalisadores contendo lítio não voltaram a linha de base após o pico. Este efeito é consistente com a redução da platina após a etapa de calcinação.

Os resultados de quimissorção de H_2 e CO sobre os catalisadores estudados são apresentados na Tabela 2. Os catalisadores apresentaram valores baixos de razões H/Pt, e CO/Pt mesmo após redução a 300°C. Este resultado é consistente com a hipótese de redução durante a etapa de calcinação, acusando a formação de grandes partículas. Outras possíveis causas para esta baixa dispersão são uma alta mobilidade das partículas de platina sobre a superfície da nióbia com a consequente formação de partículas grandes durante a redução, e a uma possível redução do suporte já a 300 °C.

A redução a temperaturas mais altas provocou uma redução nos valores de H/Pt e CO/Pt, como é típico quando se emprega suportes redutíveis³. No caso do catalisador Pt/Nb₂O₅ houve completa supressão da capacidade de adsorção de H_2 .

A adição de Li provocou efeitos diversos dependendo do teor: para as amostras contendo 0,1% e 0,5% Li, houve uma queda na capacidade de adsorção da platina, enquanto para o catalisador contendo 1% Li, não houve grandes modificações nos

valores das razões H/Pt e CO/Pt, nos casos dos catalisadores reduzidos a 300°C. Além disso, a queda devido a redução a mais alta temperatura foi menos acentuada para os catalisadores contendo 0,1% e 0,5% Li, enquanto a queda foi mais acentuada para o catalisador contendo 0,1% Li.

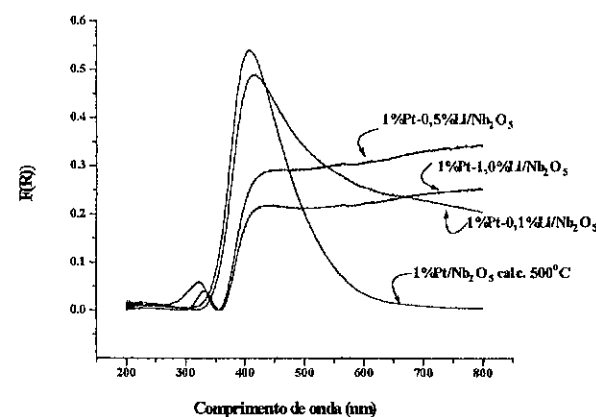


Figura- 2- Espectros de DRS-UV-Vis de Pt/Nb₂O₅ após calcinação

Tabela 2- Quimissorção de H₂ e CO sobre catalisadores Pt/Nb₂O₅.

Catalisador	Consumo de H ₂ ^a (μmol/gcat)	H/Pt	Consumo de CO ^a (μmol/gcat)	CO/Pt
1% Pt/Nb ₂ O ₅ red. 300°C.	3,2	0,124	6,2	0,12
1% Pt/Nb ₂ O ₅ red. 500°C	-	-	0,49	0,007
1%Pt-0,1%Li/Nb ₂ O ₅ red. 300°C	0,67	0,026	2,9	0,057
1%Pt-0,1%Li/Nb ₂ O ₅ red. 500 °C	-	-	1,3	0,026
1%Pt-0,5%Li/Nb ₂ O ₅ red. 300°C	0,31	0,012	0,94	0,018
1%Pt-0,5%Li/Nb ₂ O ₅ red. 500°C	-	-	0,71	0,014
1%Pt-1%Li/Nb ₂ O ₅ red. 300°C	2,4	0,122	5,5	0,107
1%Pt-1%Li/Nb ₂ O ₅ red. 500°C	1,5	0,059	0,80	0,0016

^a Quantidades de H₂ e CO irreversivelmente adsorvidos.

A variação da conversão de n-heptano a 500 °C com o tempo para os diversos catalisadores é apresentada na Figura 3. Todos os catalisadores sofreram rápida desativação inicial. A atividade estacionária foi maior para o catalisador 1%Pt-0,1%Li/Nb₂O₅ seguido dos catalisadores 1% Pt/Nb₂O₅ calcinado a 500°C e 1% Pt/Nb₂O₅ calcinado a 300°C. Uma maior adição de lítio provocou pequenos decréscimos na conversão estacionária.

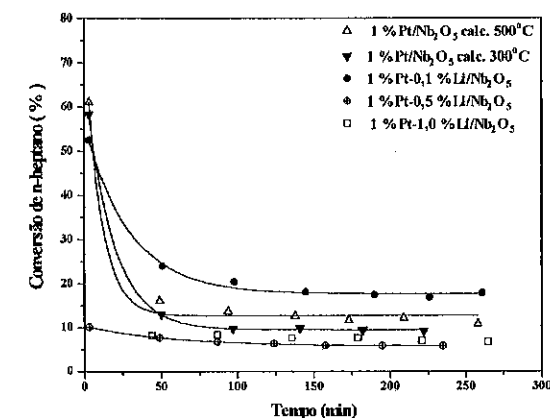


Figura 3- Conversão do n-heptano a 500 °C.

Os resultados de distribuição de seletividade não seguiram a mesma tendência observada para a conversão (Tabela 3). O catalisador 1% Pt/Nb₂O₅ calcinado a 500°C apresentou uma alta seletividade a formação de olefinas, com uma razão entre a seletividade a olefinas e a seletividade a aromáticos (R) igual a 23,5. Este resultado é um pouco melhor do que o obtido para catalisadores Pt/Nb₂O₅ preparados por impregnação com H₂PtCl₆, para os quais razões R entre 7 e 17 foram obtidas⁵.

A seletividade para hidrogenólise dos catalisadores testados neste trabalho foi mais alta do que previamente antecipado para catalisadores Pt/Nb₂O₅. Os catalisadores contendo lítio não apresentaram uma tendência clara de seletividade para hidrogenólise, em função do teor de lítio. Os catalisadores contendo 0,1% Li e 0,5% Li apresentaram uma alta seletividade para hidrogenólise, típica de catalisadores contendo partículas grandes de Pt. Estes resultados são similares consistentes com os baixos valores de CO/Pt e H/Pt obtidas para esta amostra, após redução a 300°C.

Tabela 3 - Distribuição de seletividade na conversão do n-heptano a 500 °C.

Catalisador	Hidrog. term. ^a	Hidrog. central ^b	Olef. C ₇ ^c	Aro. ^d	Isom. ^e	R ^f
1% Pt/Nb ₂ O ₅ calc. 500°C.	17,1	2,8	68,1	2,9	9,2	23,5
1%Pt-0,1%Li/Nb ₂ O ₅	43,3	30,4	16,7	4,7	4,9	3,6
1%Pt-0,5%Li/Nb ₂ O ₅	16,2	8,6	62,5	4,5	8,3	13,9
1%Pt-1,0%Li/Nb ₂ O ₅	17,9	2,0	65,0	10,0	5,1	6,5

^a Seletividade a produtos de hidrogenólise terminal (metano, etano, pentanos e hexanos); ^b seletividade a produtos de hidrogenólise central (propano, e butanos); ^c seletividade a olefinas C₇; ^d seletividade a aromáticos; ^e seletividade a isômeros do n-heptano; ^f razão entre a seletividade a olefinas e a seletividade a aromáticos.

Uma alta seletividade para reações de hidrogenólise em posição central foi observada para o catalisador contendo 0,1% Li e em menor grau para o catalisador contendo 0,5%Li. Estas reações podem ocorrer por um mecanismo envolvendo íons carbônio tipicamente catalisadas por sítios ácidos, portanto não deveriam ser favorecidas em catalisadores contendo Li em um suporte tipicamente neutro como Nb₂O₅. É provável que um mecanismo de hidrogenólise no meio da cadeia tenha se tornado importante nestes catalisadores. Os sítios de hidrogenólise e isomerização em metais são compostos por um sítio reacional crítico e um sítio secundário. O sítio crítico está relacionado com o modo de quimissorção do hidrocarboneto⁶, enquanto o sítio secundário está relacionado à quimissorção de hidrogênio para desidrogenar o hidrocarboneto. Foram identificadas duas rotas usando sítios críticos⁶. O modo "C₂" requer ao menos dois átomos superficiais e leva preferencialmente à quebra central. O modo "unidade iso" requer um número menor de átomos metálicos superficiais (talvez um). A razão entre as taxas de hidrogenólise em posição terminal e central foi alterada nos diversos catalisadores, indicando alteração da fase metálica.

CONCLUSÃO

Após calcinação, o precursor superficial presente em catalisadores Pt/Nb₂O₅ é o óxido de platina. Para algumas amostras foi observada auto-redução durante a etapa de calcinação com formação de partículas de platina metálica de baixa dispersão. Os catalisadores Pt/Nb₂O₅ preparados por troca iônica apresentaram uma alta formação de olefinas em relação a formação de aromáticos na reação de conversão do n-heptano. Entretanto, uma alta seletividade a produtos de hidrogenólise também foi observada. Para algumas das amostras contendo lítio, houve supressão das reações de desidrogenação e aromatização com um aumento das reações de hidrogenólise em posição central.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARANDA, D. A. G., PASSOS, F. B., NORONHA, F. B. e SCHMAL, M., *Catalysis Today*, **1993**, v.16, 397.
2. BENESI, H. A., CURTIS, R. M., e STUDER, H. P., *Journal of Catalysis*, **1968**, v.10, p.328.
3. PASSOS, F.B. Estudo do Efeito do Lítio sobre as Propriedades de Catalisadores Pt/Al₂O₃. Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, Coppe-UFRJ, 1990.166p.
4. ARANDA, D. A. G., PASSOS, F. B., NORONHA, F. B. e SCHMAL, M., *Applied Catalysis A:General*, **1993**, v.100, p. 77.
5. ARANDA, D. A. G., Influência da interação Pt-Sn e do Estado SMSI na Superfície Metálica de Catalisadores de Platina Suportados. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Coppe-UFRJ, 1995.
6. FOGER K. e ANDERSON, J. R., *Journal of Catalysis*, **1980**, v. 64, 448.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Hidrogenación de CO sobre Fe/Zeólita-L. Efecto de la Basicidad y de la Estructura del Soporte

S. G. Marchetti¹, A. M. Alvarez¹, J. F. Bengoa¹
M. V. Cagnoli¹, N. G. Gallegos¹
R. C. Mercader¹, A. A. Yeramian¹

RESUMO

Neste trabalho são estudadas as propriedades físico químicas do sistema Fe/Zeólita L e a sua utilização como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. Analisa-se o papel que desempenham o K e a estrutura cristalina na atividade e na seletividade.

ABSTRACT

The physicochemical properties of Fe/Zeolite L system and its use in the Fischer-Tropsch synthesis are studied in this paper. The influence on the activity and selectivity of K loading and the crystalline structure are analyzed.

INTRODUCCION

Es bien sabido que el agregado de un precursor alcalino a catalizadores de Fe fundido utilizados en la síntesis de Fischer-Tropsch mejora la selectividad hacia la producción de olefinas livianas, la actividad y la vida útil del catalizador [1, 2]. Sin embargo, la influencia que la presencia de un soporte básico ejerce sobre estas propiedades ha sido poco estudiada [2]. Este hecho, junto a la creciente demanda de olefinas livianas hacen atractivo el estudio del sistema Fe/Zeolita L potásica.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que ejercen la presencia de K y la estructura del soporte, sobre la actividad y selectividad del catalizador, utilizando formas modificadas de zeolita L como soportes para Fe.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon tres catalizadores de Fe usando como soporte: (a) zeolita L potásica comercial (ZLK); (b) zeolita potásica intercambiada tres veces con una solución de NH₄NO₃ 0.3 M, durante 5 hs a 368K y calcinación en aire a 873K durante 22 hs (ZLH(c/e)); (c) zeolita potásica intercambiada igual que en (b) pero con una calcinación adicional entre la primera y segunda etapa de intercambio (ZLH(s/e)).

Los precursores se prepararon por impregnación a seco de los tres soportes con una solución de Fe(NO₃)₃ 9H₂O de una concentración tal que los catalizadores obtenidos contienen ≈5% p/p de Fe. Las muestras fueron secadas al aire a temperatura ambiente y calentadas en corriente de N₂ seco con una velocidad de 0.33 °/min hasta 698K, manteniéndose a esta temperatura durante 8 hs. Los catalizadores se obtuvieron reduciendo los precursores en corriente de H₂ según un programa descrito en [3].

Espectroscopia Mössbauer (EM) a temperatura ambiente y a baja temperatura, Superficie Específica BET (S_g), Difracción de rayos X (DRX), Absorción Atómica, Quimisorción de CO e H₂ y Oxidación Volumétrica fueron utilizados para caracterizar a

los sólidos obtenidos. La actividad y selectividad fueron medidas sobre los catalizadores frescos y regenerados durante 48 hs de reacción, en un reactor tubular diferencial a 543K, presión atmosférica, relación $H_2:CO = 3:1$ y una velocidad espacial de $0.26 s^{-1}$. En estas condiciones no se detectaron hidrocarburos superiores a C_5 .

RESULTADOS Y DISCUSION

El intercambio de K^+ por H^+ en la zeolita L conduce a un aumento en la superficie específica y la eficiencia del intercambio resultó mayor en ZLH(s/e) (Tabla 1). La impregnación y calcinación de los soportes conduce a una importante disminución de S_g debido a la obstrucción de las bocas de los poros lineales de la zeolita por los óxidos de Fe. Además, por DRX se observó la destrucción de la estructura cristalina de la zeolita en Fe/ZLH(s/e). En cambio en Fe/ZLK y Fe/ZLH(c/e) por DRX no se detectaron cambios en la estructura de la zeolita luego de la impregnación y calcinación. Tampoco se detectaron picos de compuestos de Fe.

Tabla 1: Superficies específicas y reducción en el contenido de K.

$S_g (m^2/g)$	Zeolita	Fe/ZLK	Fe/ZLH(c/e)	Fe/ZLH(s/e)
		290	345	345
	Precursor	33	66	44
Disminución de K (%)		0	75.6	85.3

El análisis de los parámetros hiperfinos de los precursores, obtenidos por EM a 298 y 17K (Fig. 1) muestra la existencia de $\alpha-Fe_2O_3$ (con una distribución bimodal de tamaños en Fe/ZLH(c/e) y ZLH(s/e)) y Fe^{3+} intercambiado (doblete central a 17K). Esta fracción es muy importante en Fe/ZLK (79%), siendo mucho menor en Fe/ZLH(c/e) y Fe/ZLH(s/e) ($\approx 21\%$). Aplicando el modelo de las excitaciones magnéticas colectivas [4] se estiman los siguientes tamaños de cristal óxido: Fe/ZLK $\approx 257\text{\AA}$, Fe/ZLH(c/e) $\approx 170\text{\AA}$ y Fe/ZLH(s/e) $\approx 136\text{\AA}$. Debido a que los canales de la zeolita poseen un diámetro máximo de 7.4\AA y las cajas de 12.5\AA , los cristales estarán fuera de estos canales. En cambio, la fracción que sólo se desdobra a 17K puede encontrarse en el interior de los mismos. La disminución de S_g indicaría que parte de estos cristales estarán en canales obstruidos, resultando inaccesibles al H_2 durante la reducción.

Se determinó por EM "in situ", la existencia de Fe^0 , Fe^{2+} y Fe^{3+} en todos los catalizadores (Fig.2). Los porcentajes de estas especies fueron confirmados por oxidación volumétrica (Tabla 2).

TABLA 2: Especies presentes en los catalizadores determinadas a 15K

	$Fe^0(m)$	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Oxidación Volumétrica	
				Teórica	Experimental
Fe/ZLK	22 ± 2	14 ± 2	64 ± 8	212 ± 18	256 ± 13
Fe/ZLH(c/e)	23 ± 2	26 ± 2	51 ± 6	207 ± 12	222 ± 11
Fe/ZLH(s/e)	25 ± 2	30 ± 3	45 ± 7	267 ± 16	291 ± 15

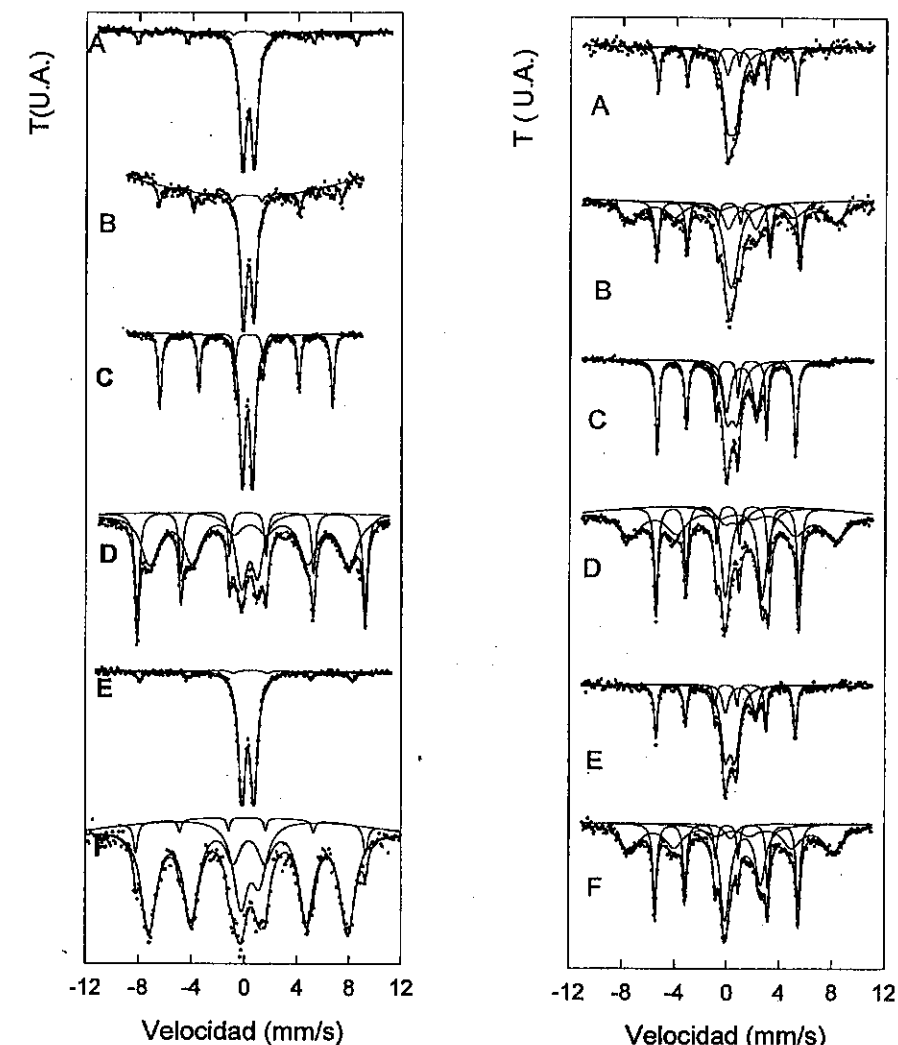


Fig.1: E M de los precursores

Fig.2: E M de los catalizadores

A: Fe/ZLK 298K, B: Fe/ZLK 15K, C: Fe/ZLH(c/e) 298K, D: Fe/ZLH(c/e) 15K

E: Fe/ZLH(s/e) 298K, F: Fe/ZLH(s/e) 15K

Estos valores y los espectros confirman las apreciaciones realizadas con los precursores, ya que el mayor porcentaje de Fe^{3+} lo posee Fe/ZLK y además la fracción de cristales de óxido pequeños ha permanecido prácticamente inalterada, demostrándose la inaccesibilidad al H_2 . De los espectros Mössbauer es posible inferir cualitativamente el tamaño de cristal metálico: en los tres catalizadores la señal de Fe^0 presenta un ancho de línea y un campo magnético propios de grandes cristales de Fe^0 .

Sobre los catalizadores reducidos frescos y regenerados se llevaron a cabo ensayos de quimisorción de CO y de H_2 (Tabla 3). En general, para los sistemas de Fe soportado, la quimisorción de CO a 193K, conduce a valores de diámetro de cristal consistentes con otras técnicas [5]. Sin embargo, con Fe/ZLK se encuentra un consumo de CO sorprendentemente elevado. La zeolita sin Fe no quimisorbe CO, pero el precursor presenta un muy importante consumo. Por lo tanto los iones Fe^{3+} son los responsables de este comportamiento. Este resultado no se ha observado en sistemas de Fe sobre soportes tradicionales (SiO_2 , Al_2O_3 , C etc). En los sistemas Fe/ZLH la quimisorción del CO disminuye notablemente, tanto en los precursores, como en los catalizadores reducidos. Por lo tanto, puede concluirse que la presencia simultánea del K^+ , de la estructura de la zeolita L y del Fe^{3+} producen un sistema con una anormalmente alta capacidad de quimisorción de CO. En consecuencia, la utilización de CO para determinar tamaños de cristal en estos sistemas no es aconsejable, ya que conduce a valores no concordantes con las apreciaciones cualitativas realizadas por EM.

TABLA 3: Datos de quimisorción de CO y de H_2 .

	Fe/ZLK		Fe/ZLH(c/e)		Fe/ZLH(s/e)	
	Fresco	Regen.	Fresco	Regen.	Fresco	Regen.
Cons. de CO $\mu mol/gcat.$	706	741	119	119	79	116
Cons. de H_2 $\mu mol/gcat.$	62	60	67	60	94	98
$D_{VA}(A)$ utilizando H_2	14	15	11	12	10	10

La quimisorción de H_2 es activada sobre pequeños cristales de Fe^0 [6] habiéndose determinado una temperatura óptima de quimisorción de 673K. En la Tabla 3 puede verse que los diámetros calculados utilizando estos resultados tampoco se corresponden con la estimación cualitativa de Mössbauer. La alta temperatura requerida para la adsorción es probable que provoque que parte del H_2 se quimisorba sobre el Fe^{3+} y/o sobre el Fe^{2+} (la zeolita no quimisorbe H_2 en el rango de presiones utilizado). Por lo tanto, tampoco este método parece adecuado para determinar los tamaños de cristal metálico. Por otra lado no es posible realizar mediciones de tamaños de cristal de Fe^0 por DRX o por microscopía electrónica de transmisión debido a la alta capacidad de reoxidación que poseen estos pequeños cristales. Esta situación nos condujo a que se decidiera utilizar los valores de quimisorción de H_2 , con fines comparativos, para evaluar los sitios activos utilizados en los cálculos de las frecuencias de recambio. Se adoptaron estos valores y no los de CO porque las quimisorciones de los "blancos" son muy importantes con el CO, lo que aumenta el error de la determinación. Los resultados de quimisorción de CO y de H_2 confirman que los catalizadores reducidos luego de un ciclo

de reacción recuperan totalmente las condiciones superficiales de los catalizadores frescos.

Cuando se evalúan las frecuencias de recambio de los catalizadores frescos (Fig.3) se encuentra que Fe/ZLH(c/e) resulta ser el mas activo. La gran capacidad de quimisorción de CO que posee Fe/ZLK dificultaría la llegada del H_2 a los sitios activos y en consecuencia disminuiría su actividad. En Fe/ZLH(s/e) se observa una caída de la actividad atribuible a la pérdida de la estructura cristalina del soporte. Todos los catalizadores recuperan su actividad luego de la regeneración.

La mayor relación olefinas/parafinas (O/P) (Fig.4) se obtiene en Fe/ZLK. Probablemente, éste sea el resultado de la gran capacidad de quimisorber CO y de la ausencia de sitios ácidos capaces de quimisorber fuertemente a las olefinas permitiendo su hidrogenación.

En los últimos años ha comenzado a considerarse que los metales alcalinos ejercen la promoción por medio de un efecto puramente electrostático [7]. Sin embargo en este caso, como se mencionó antes, el Fe^0 no se encuentra en el interior de los canales o cajas, sitios en los que se localiza el K^+ . Resulta difícil, entonces, imaginar un efecto de tan largo alcance. El hecho de que parte del Fe^{3+} de la solución impregnante se intercambia con la zeolita permite suponer que en esta etapa los iones K^+ son extraídos por la solución. Esto permitiría una migración y contacto del Fe con el K, produciéndose el efecto electrostático mencionado.

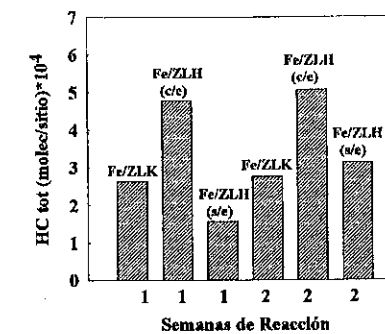


Fig. 3: Frec. de Rec. calculadas evaluando los sitios activos por quimisorción de H_2

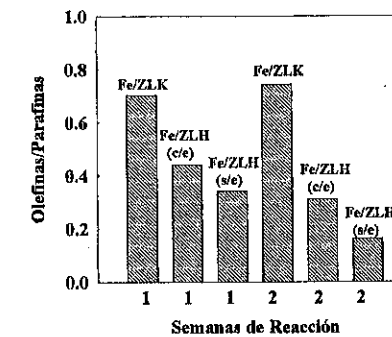


Fig.4: Relación Olefinas/Parafinas

CONCLUSIONES

La utilización de la zeolita-L potásica como soporte ha permitido obtener un catalizador, que mejora la relación olefinas a parafinas sin pérdida en la actividad por sitio, con respecto a un catalizador soportado tradicional tal como Fe/SiO₂ o Fe/Al₂O₃. Además se pudo observar que:

- Si se comparan Fe/ZLH(c/e) y Fe/ZLH(s/e), la existencia de la estructura cristalina confiere al catalizador una mejor actividad y selectividad hacia olefinas livianas.
- Si se comparan Fe/ZLK y Fe/ZLH(c/e), la presencia del K conduce a una mayor relación CO/H₂ en la superficie, obteniéndose un incremento en la selectividad hacia olefinas livianas con algo de pérdida de actividad.

REFERENCIAS

1. -M.E. Dry, and G.J. Oosthuizen, *J. Catal.* **11**, 18 (1968).
2. -R. Snel, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**(4), 361 (1987).
3. -M.V. Cagnoli, S.G. Marchetti, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, R.C. Mercader, and A.A. Yeramian, *J. Catal.* **123**, 21 (1990).
4. -S. Mørup, and H. Topsøe, *Appl. Phys.* **11**, 63 (1976).
5. -D. Bianchi, S. Borcar, F. Teule-Gay, and C.O. Bennett, *J. Catal.*, **82**, 442 (1983).
6. -H.J. Jung, M.A. Vannice, L.N. Mulay, R.M. Stanfield, and W.N. Delgass, *J. Catal.*, **76**, 208 (1982).
7. -J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis", VCH, Weinheim (1993).

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Desidrogenação do Cicloexanol em Catalisadores Bimetálicos Rh-Cu Suportados em γ -Al₂O₃.

• Fabiana M. T. Mendes¹
• Martin Schmal²

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o de estudar as propriedades superficiais e catalíticas de catalisadores de ródio de alta dispersão suportado em γ -Al₂O₃ modificado pela adição de cobre. A reação de desidrogenação do cicloexanol confirmou a interação eletrônica entre os metais pela mudança de seletividade acompanhada de mudança de rota reacional. A seletividade nos catalisadores monometálicos foi preferencial à formação do cicloexeno, entretanto nos sistemas bimetalicos ocorreu uma mudança drástica favorecendo à desidrogenação. A adição de cobre favoreceu a formação da cicloexanona como produto principal com formação de fenol minimizada.

Os espectros de infra vermelho de CO confirmaram a alta dispersão dos catalisadores e mostraram a alteração no complexo superficial após a adição do cobre devido ao surgimento de novas bandas de adsorção.

ABSTRACT

The main objective of this paper is to study the surface properties of a highly dispersed rhodium catalysts modified by addition of copper supported on γ -Al₂O₃. The cyclo-hexanol decomposition results indicate an eletronic interaction between the metals changing the selectivity and the reaction pathways, prevailing cyclo-hexanone after copper adition and preventing the formation of phenol.

The CO infra-red(IR) results show high dispersion of rhodium catalyst. Copper addition does not displace the CO adsorption bands on Rh. However, two new CO adsorption bands appear suggesting changes of surface complexes in the presence of copper.

¹ NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

² Escola de Química/UFRJ

INTRODUÇÃO

Até onde as propriedades de catalisadores metálicos podem ser afetadas pela formação de ligas é um tema de grande interesse e têm sido exaustivamente pesquisado¹. Em catalisadores bimetalicos, conforme mencionado por Burch, não existe aditivo "inerte", isto é, um átomo diferente quando incluso na matriz de um catalisador ativo, provoca mudanças tanto no arranjo geométrico, assim como no ambiente eletrônico².

A desidrogenação do cicloexanol é uma reação de grande interesse industrial na produção da ciclohexanona, assim como de outros compostos cíclicos oxigenados que requerem a utilização de catalisadores bifuncionais. Os sítios metálicos são importantes para a desidrogenação, enquanto que os sítios ácidos são importantes para a desidratação. Deste modo, esta reação foi escolhida para o estudo do sistema Rh-Cu de modo a determinar a interação entre os metais e sua influência na seletividade. Diversos catalisadores a base de cobre foram utilizados para esta reação sendo observado que a natureza dos sítios metálicos e ácidos influenciavam a seletividade³⁻⁵. Solymosi et alii mostraram que a combinação Rh-Cu fornecia um catalisador muito bom para a desidrogenação⁶, enquanto Coq et alii demonstraram que tal sistema possuía dois tipos de sítios, um com átomos de ródio de alta coordenação e outro com átomos de ródio de baixa coordenação⁷. Dentre os estudos mencionados acima o sistema Rh-Cu era empregado em reações nas quais o cobre era "inativo", o que já não ocorre neste trabalho, onde os dois metais possuem atividade e ainda um sistema de alta dispersão.

A técnica de infra vermelho de CO foi usada recentemente por Barbier et alii como meio de acompanhar as alterações provocadas pela adição de cobre^{8,9}. Basu et alii chega a propor um modelo de interação, onde o cobre atuaria como "anodo de sacrifício" impedindo a oxidação ou redispersão dos cristaltos de ródio, perturbando deste modo, a adsorção de CO¹⁰. A técnica foi empregada neste trabalho com o objetivo de confirmar a alta dispersão dos catalisadores e também observar os efeitos causados pela adição do cobre.

EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação úmida como descrito anteriormente¹¹. Foi utilizado como suporte γ -Al₂O₃ (Harshaw-200m²/g). Os teores metálicos de ródio foram de 0,3; 0,5 e 1% em peso e a razão atômica mantida em 1. Após a impregnação os catalisadores foram calcinados em corrente de ar (80ml/min), com temperaturas finais de 623K e 723K para ródio e cobre, respectivamente.

Infra vermelho de CO

Foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo 2000 PERKIN ELMER. Os catalisadores foram reduzidos a 623K/20horas, com H₂ puro em seguida evacuado (2×10^{-4} torr), sendo então resfriados à temperatura ambiente, onde foram submetidos submetidos ao CO(46,6 torr).

Desidrogenação do Cicloexanol

A reação foi realizada em um micro reator de vidro em U, operado à pressão atmosférica com carga de 0,1-0,2 g de catalisador. O reagente era introduzido por bombeamento a um fluxo constante e vaporizado nas linhas pré-aquecidas, sendo então misturado com corrente de N₂. Os produtos eram condensados e analisados em um cromatógrafo CG3537D (FID), provido de uma coluna empacotada Carbowax/Chromossorb (80-100) de 4m.

As condições reacionais foram selecionadas de modo a evitar efeitos difusionais e trabalhar com conversões abaixo 10%. A velocidade espacial foi de 5h⁻¹. Os catalisadores após serem reduzidos a 623K(taxa de 10K/min) foram resfriados à temperatura de reação que variou na faixa de 453K a 483K.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV de CO

Os catalisadores estudados 0,5%Cu, 1%Rh e 1%Rh-0,6%Cu, após serem reduzidos em H₂ por 20horas a 623K apresentaram os espectros mostrados na figura 1.

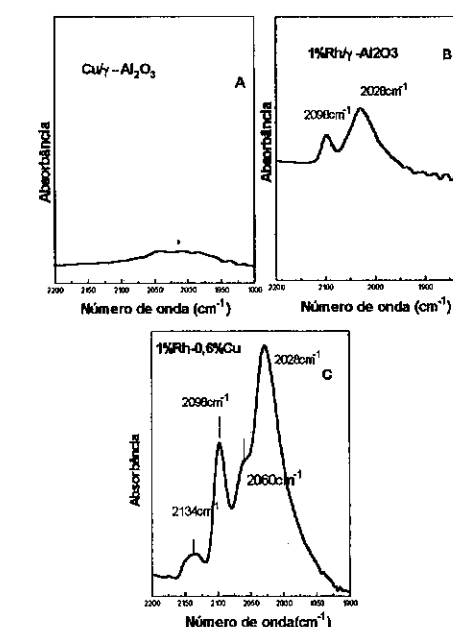


Figura 1-Espectros de IV de CO a 298K dos catalisadores A) 0,5%Cu; B) 1%Rh e C) 1%Rh-0,6%Cu após redução a 623K

O espectro do catalisador 1%Rh (fig 1B) apresenta duas bandas a 2098cm^{-1} e 2028cm^{-1} . Podemos observar pelo espectro da figura 1A do catalisador 0,5%Cu, que a adsorção de CO é totalmente reversível. A adição de cobre ao catalisador 1%Rh (fig 1C) apresenta uma alteração na adsorção de CO, indicada pelo aparecimento de duas novas bandas a 2060cm^{-1} e 2134cm^{-1} .

As bandas a 2028 e 2098cm^{-1} são características das vibrações simétricas e assimétricas da adsorção do CO na forma de carbonila geminada, que estão relacionadas à alta dispersão das partículas de ródio. Tal consideração ganhou suporte nos trabalhos de Solymosi e Rice que trabalhando com sistema semelhante, encontraram as bandas a 2100cm^{-1} e 2030cm^{-1} e 212 .

Tal sistema foi recentemente estudado por Barbier et alii, onde os pesquisadores propõem que a adição de cobre no catalisador Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, provoca alterações significativas no espectro de IV somente se o catalisador de ródio possuir altas dispersões^{8 e 9}. Tal alteração é indicada pela diminuição da relação entre as bandas de adsorção geminal e linear (gem/lin). Foi observado também em seu trabalho, a presença de duas novas bandas a 2160cm^{-1} e 2175cm^{-1} , que podem ser assinaladas como a adsorção de CO nas espécies de cobre sob a forma oxidada. Com base na literatura descrita anteriormente, verifica-se que os catalisador 1%Rh-0,6%Cu apresentou um comportamento bem semelhante ao encontrado por Barbier. Do mesmo modo foi também observado a banda a 2134cm^{-1} , característica da presença de Cu^{+1} em sítios isolados.

Foi observado anteriormente que as bandas de adsorção de $\text{Rh}(\text{CO})_2$ aparecem em catalisadores altamente dispersos e que a quimissorção de CO em pequenos clusters de Rh resulta em uma quebra da ligação Rh-Rh, seguida pela oxidação dos átomos de Rh isolados, estando os grupos OH da alumina envolvidos no processo de oxidação^{12 e 13}. Deste modo especula-se que o cobre atuaria através da interação com o suporte, perturbando a adsorção nos átomos de ródio, ou impedindo a redispersão ou oxidação dos cristaltos de ródio, como $\text{Rh}(\text{CO})_2$. A proposta seria de que o cobre atuasse como um "anodo de sacrifício", prevenindo a oxidação parcial do ródio. Tal proposta encontra respaldo no decréscimo da banda geminada, juntamente com o aparecimento das bandas atribuídas às espécies oxidadas de cobre.

Quimissorção de Hidrogênio pelo método frontal

Os resultados de quimissorção dos catalisadores após a redução a 773K , encontram-se no trabalho realizado anteriormente¹¹ e mais detalhadamente discutidos nos trabalhos^{16 e 17}. Verificou-se que as dispersões para o ródio nos sistemas mono e bimetálicos foram bastante altas ($H/M \approx 80\%$) e em concordância com os resultados de Kunimori et alii¹⁸. Foi observado uma queda de 20% na dispersão apenas para o catalisador 1%Rh-0,6%Cu, sugerindo a presença de efeitos geométricos.

Desidrogenação do Cicloexanol

As transformações possíveis de ocorrer com o cicloexanol, podem ser ligadas basicamente a dois tipos de sítios: Um deles é o sítio metálico, responsável por reações de desidrogenação e hidrogenação e o outro é o sítio ácido, no qual podem ocorrer reações de desidratação. O esquema da figura 2 representa as possíveis reações:

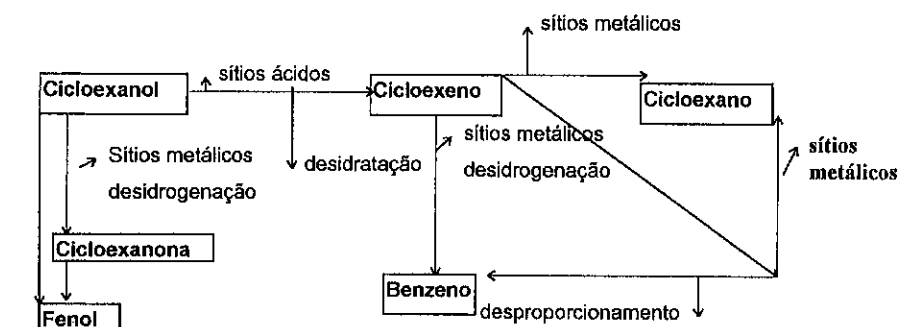


Figura 2-Rotas reacionais do cicloexanol

A seletividade foi obtida na isoconversão a 473K e é apresentada na tabela 1, juntamente com os valores da taxa de reação.

As taxas de reação para os catalisadores monometálicos 0,5%Cu e 0,5%Rh são $9,6 \times 10^{-3}$ e $1,2 \times 10^{-3}$ moles/g.h, respectivamente. Isto indica que o cobre é também ativo para a desidrogenação do cicloexanol. O catalisador bimetálico 0,5%Rh-0,3%Cu apresenta um valor menor para a taxa de reação.

Tabela 1-Seletividade do cicloexanol a 473K

catalisador	cicloexano	cicloexeno	benzeno	cicloexanona	Fenol	Taxa de reação moles/h.gcat
0.5%Rh	1.5 (6.8)*	70.5 (41.2)*	5.9 (18.2)*	19.7 (30.5)*	2.3 (3.4)*	0.0124
0.5%Cu	-	83.9	-	15.3	1.6	0.0096
0.5%Rh-0.3%Cu	-	52.7 (32.4)*	28.2 (25.8)*	18.0 (41.4)*	1.1 (0.4)*	0.0077
0.3%Rh-0.2%Cu	-	29.9	15.5	75.6	3.0	0.0047
1%Rh	-	8.4	51.9	39.7	-	-
1%Rh-0.6%Cu	-	14.4	18.8	58.5	-	0.0124

(*) a 463K

** Conversão na faixa de 7,6 a 5,1%

Podemos observar que o catalisador 0,5%Rh produz principalmente o ciclohexeno devido à desidratação que é atribuída aos sítios ácidos. Entretanto, o ciclohexanol é transformado em ciclohexanona por desidrogenação nos sítios metálicos. Para maiores concentrações de ródio (1%Rh) o benzeno é favorecido, seguido da ciclohexanona, mas já não é mais observada a presença do ciclohexano. Este último caso deve ocorrer em sítios de átomos de ródio de baixa coordenação e como para maiores concentrações o tamanho de partícula é aumentado, não há formação de ciclohexano.

Por outro lado, o catalisador de 0,5%Cu tem sua seletividade voltada principalmente para o ciclohexeno e em menor grau para a ciclohexanona, fato atribuído à predominância dos sítios ácidos. O benzeno desaparece e o fenol é minimizado comparado ao catalisador de ródio.

O sistema bimetálico altera este comportamento drasticamente. Os catalisadores bimetálicos apresentam um decréscimo na formação de ciclohexeno seguido de um aumento de três vezes na formação de benzeno, devido a desidrogenação secundária do ciclohexeno e a um desproporcionamento do ciclohexano. Um aumento na seletividade da ciclohexanona foi obtido nos sistemas bimetálicos, especialmente no catalisador 0,3%Rh-0,2%Cu acompanhado de um decréscimo acentuado na formação de fenol. A formação do benzeno e da ciclohexanona parece ocorrer nas partículas de ródio de alta coordenação. Entretanto, a adição de cobre ao ródio provoca um aumento na formação da ciclohexanona.

Evidentes são as diferenças na seletividade do ciclohexeno entre os sistemas mono e bimetálicos. A seletividade é alta e da mesma ordem para os catalisadores 0,5%Rh e 0,5%Cu, o que é frequentemente atribuída aos sítios ácidos. Por outro lado, nos catalisadores bimetálicos a seletividade sofre alterações contrabalançando desidratação e desidrogenação. Portanto, o sistema Rh-Cu claramente indica a formação de sítios, diferentes dos monometálicos, capazes de aumentar a desidrogenação do ciclohexeno à benzeno e do ciclohexanol à ciclohexanona.

Pode-se propor diferentes modelos reacionais para os sistemas bimetálicos e monometálicos. Os catalisadores monometálicos de baixa concentração de ródio e de cobre apresentam a predominância de sítios ácidos que levam à formação do ciclohexeno. Com maiores concentrações de ródio a desidrogenação passa a ser favorecida. Para o sistema bimetálico Rh-Cu dois caminhos reacionais são possíveis: A desidratação do ciclohexanol à ciclohexeno pode ocorrer nos sítios ácidos e este ser desidrogenado à benzeno nos sítios Rh-Cu. Simultaneamente, a desidrogenação ocorre sobre estes sítios diretamente à ciclohexanona ou fenol. Parece que a adição de cobre ao catalisador Rh/ γ - Al_2O_3 favorece a desidrogenação.

O histograma apresentado na figura 3, representa a seletividade obtida pelos catalisadores estudados:

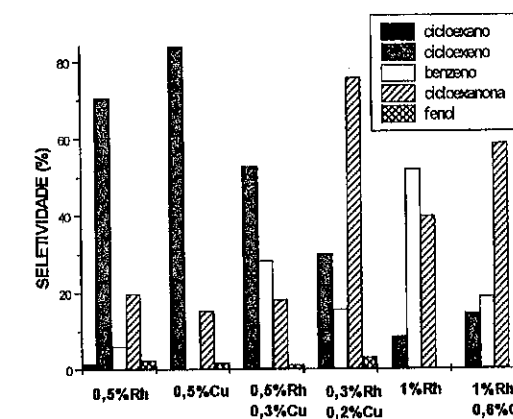


Figura 3- histograma de seletividade para a desidrogenação do ciclohexanol

No estudo da seletividade dos sítios metálicos, deve-se tomar cuidado, pois o cobre também é ativo para a reação. De acordo com Coq et alii, a adição de cobre ao catalisador de ródio provoca um efeito conhecido como "segregação topológica" e encontra respaldo nas previsões teóricas de Burton, ⁷ e ¹⁴. Este efeito estabelece que os átomos de cobre ocupam preferencialmente os sítios de menor coordenação, levando à formação de ilhas de ródio de tamanho grande o suficiente para acarretar um comportamento representativo de "clusters" de ródio de maior tamanho. Estes estudos no entanto foram efetuados em reações nas quais o cobre não tinha atividade.

Considerando que, independentemente da atividade do cobre este efeito ocorra, o que também foi verificado pelo IV de CO do catalisador 1%Rh-0,6%Cu, uma análise da seletividade pode ser feita da seguinte forma:

[1]- A formação do ciclohexano ocorre preferencialmente nos sítios de menor coordenação do ródio, sendo que este não foi detectado, na presença das partículas de alta dispersão de cobre. Isto pôde ser verificado, pois com o aumento da partícula (1%Rh), este não é mais detectado. Por outro lado, a adição de cobre ao ródio (0,5%Rh-0,3%Cu), faz com que o ciclohexano já não mais seja detectado, o que está de acordo com a segregação topológica do cobre.

[2]- Sabe-se que a formação da ciclohexanona se dá preferencialmente em partículas grandes de ródio, formadas por planos de alta coordenação ¹⁵. Observa-se que a adição do cobre no catalisador de ródio tende a aumentar a formação da ciclohexanona. Neste ponto, além de um efeito de segregação topológica do cobre, haveria um efeito sinérgico, com relação ao cobre, pois este também forma a ciclohexanona.

[3]- A formação do benzeno parece ocorrer preferencialmente nos sítios de maior coordenação de ródio, uma vez que não foi detectado benzeno no catalisador de cobre e este aparece em quantidade considerável no catalisador 1%Rh. O

comportamento de queda na formação do benzeno nos sistemas bimetálicos pode estar ligado a uma maior influência do cobre devido a sua maior concentração.

[4]- O cicloexeno está mais ligado à presença dos sítios ácidos, que com a adição de um segundo metal ou aumento no tamanho de partícula, é minimizada. A presença metálica catalisa a sua desidrogenação para a formação do benzeno.

CONCLUSÕES

A seletividade dos catalisadores monometálicos foi predominantemente direcionada para a formação do cicloexeno, indicando a forte influência dos sítios ácidos. Já nos catalisadores bimetálicos, o comportamento muda drasticamente para a desidrogenação mostrando que o segundo metal adicionado afetou os sítios superficiais aumentando a performance metálica ou bimetálica na desidrogenação. Portanto nos sistemas Rh-Cu a desidratação ocorre facilmente nos sítios ácidos com formação de cicloexeno que frente aos sítios metálicos é desidrogenado à benzeno ou diretamente vai à ciclohexanona. Estas alterações reforçam a presença de efeitos eletrônicos e geométricos nos sistemas bimetálicos Rh-Cu, sendo que nos sistemas de menores teores metálicos (0,5%Rh-0,3%Cu), parece haver a predominância de efeitos eletrônicos uma vez que não foram observadas quedas de dispersões¹¹ ($H/D = 0,89$) usuais observadas quando da introdução de outro metal, mas ainda verificando mudanças no mecanismo da reação.

A alteração do complexo superficial devido a adição de cobre (1%Rh-0,6%Cu) fica evidenciada tanto pelos espectros de IV de CO, assim como pela mudança de seletividade observada.

REFERÊNCIAS

- 1-K.A Clarke., *Chemical Reviews*, 75 (3), (1975), 291.
- 2-R. Burch, *Catal. Today*, 10 (1991)233.
- 3-A. Frydman, "Estudo Cinético da Desidrogenação do Ciclo-hexanol", M.Sc.Thesis, COPPE/UFRJ, 1989.
- 4-N.V. Nikiforova e K. A. Zhavnerko, *Neftekhimiya*, 14(1), (1974)116.
- 5-D.V. Cesar., "Estudo de Catalisadores Cu-Co/SiO₂ Aplicados na Reação de Desidrogenação do Ciclohexanol", M. Sc.Thesis, IQ/UFRJ, 1995.
- 6-F.Solymosi e J. Cserenyi, *Cat. Lett.* 34(1995) 343.
- 7-B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, e A. Rouco, *J. of Phys. Chem.*, 93, (1989), 4904.
- 8-J. M. Dumas, C. Géron, H. Hadrame, P. Marécot e J. Barbier, *J. Mol. Catal.*, 77(1992) 87.
- 9-J.Barbier, J.M.Dumas e H. Hadrame, *Applied Catal.*, 67(1990) L1.
- 10-P. Basu, P. Panayotov e J.J.Yates, *J. of Phys. Chem.*, 91,(1987),3133.
- 11-F.M.T.Mendes e M Schmal, 8º Seminário Brasileiro de catálise, 2(1995)01.
- 12-C.A Rice e S.D. Worley, *J. Chem. Phys.*, 74(11),(1981),6487.
- 13-F.Solymosi e M. Paztor, *J Phys. Chem.*, 89,(1985),4789.
- 14-J. J Burton, E. Hyman e D. G. Fedak, *J. of Cat.*, 37,(1975),106.
- 15-M.Dobrovolsky, P. Tétényi e Z. Paál, *Acta Chimica Academica Scientiarum Hungaricae, Tomus*, 107 (04),(1981),343.
- 16-F..M.T. Mendes e M.Schmal, *Applied Catal.A: General*, 151(1997) 393.
- 17-F..M.T. Mendes e M.Schmal, *Em impressão pela Applied Catalysis*.
- 18- K. Kunimori e T. Uchijima, *Applied Catal.*, 4(1982)67.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Influência do Óxido Metálico nas Propriedades de Adsorção do CO e do NO em Catalisador de Paládio Suportado em Alumina

- Fáblio Bellot Noronha¹
- Donato A.G.Aranda²
- Alberto Pires Ordine³
- Maria Auxiliadora Baldanza²
- Robson de Souza Monteiro²
- Martin Schmal⁴

RESUMO

A adsorção de H₂, CO e NO em catalisadores Pd/Al₂O₃ modificados com MoO₃, CeO₂ e Nb₂O₅ foi estudada. A ocorrência de uma forte interação Pd-MO_x promoveu a redução dos óxidos metálicos, assim como uma mudança significativa nos perfis de dessorção de CO e NO. A natureza do óxido metálico influenciou a evolução e proporção de espécies CO/CO₂, como também a dissociação do NO em N₂ e N₂O.

ABSTRACT

H₂, CO and NO adsorption capacities on Pd/Al₂O₃ catalysts modified by MoO₃, CeO₂ and Nb₂O₅ was studied. The strong interaction of Pd-MO_x promoted the reduction of metallic oxides as well as changed the CO and NO desorption profiles. The nature of MO_x influenced the evolution and the ratio of CO/CO₂ species and also the NO dissociation to N₂ and N₂O.

INTRODUÇÃO

O ródio é o principal componente empregado na formulação tradicional de catalisadores automotivos com objetivo de reduzir os óxidos nitrosos. Contudo, o ródio é um elemento caro e a razão Rh/Pt empregada é bem mais alta que a razão verificada para estes elementos na natureza. Assim, a elaboração de catalisadores automotivos para esta reação tem se tornado um desafio, no que tange a busca de um substituto para o Rh.

Os catalisadores à base de Pd apresentam baixa eficiência para redução de NO em relação ao Rh, principalmente em atmosfera rica em oxigênio¹. Entretanto, a adição de óxidos de metais e óxidos de terras raras melhora a performance catalítica do paládio de forma a ser tão efetivo na remoção simultânea de NO, CO e hidrocarbonetos quanto os catalisadores *three-way* tradicionais^{2,3}. Porém, a maneira como estes óxidos afetam as propriedades catalíticas de metais do grupo VIII ainda não está clara.

Os catalisadores Pd/MoO₃.Al₂O₃ apresentam alta atividade para redução do NO e alta seletividade para formação de N₂, mesmo na presença de um pequeno excesso de oxigênio^{3,4}. Estes resultados foram atribuídos a formação de um complexo entre o metal nobre reduzido e os íons parcialmente reduzidos de Mo (Mo⁴⁺), que apresentaria atividade e seletividade semelhante ao catalisador contendo Rh³.

De acordo com Praliud et alii, a reação entre o NO e CO apresentaria um mecanismo bifuncional, envolvendo tanto a participação do metal, através da adsorção

¹ NUCAT-PEQ-COPPE/UFRJ e INT

² NUCAT-PEQ-COPPE/UFRJ

³ EQ/UFRJ

⁴ NUCAT-PEQ-COPPE/EQ-UFRJ

do CO, como do suporte, via formação de vacâncias de oxigênio que constituiriam os sítios ativos para a dissociação do NO a N₂. Estes sítios ativos estariam localizados na interface metal-suporte e estariam ligados as propriedades redox do suporte.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição de três óxidos redutíveis (MoO₃, CeO₂ e Nb₂O₅) nas capacidades de adsorção do H₂, CO, e NO em catalisadores de Pd suportados em Al₂O₃, visando uma melhor compreensão do mecanismo da reação NO+CO. Através de medidas de TPR, TPD de CO e NO e quimissorção de H₂ e CO espera-se definir qual a natureza das interações entre o Pd e as espécies MO_x, e como elas influenciam as propriedades de adsorção e de reação do Pd suportado em alumina.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados os seguintes precursores no preparo dos catalisadores: cloreto de paládio (Aldrich); oxalato de nióbio (CBMM); nitrato de cério (Aldrich) e heptamolibdato de amônio (Riedel). A alumina (AL-3916P - Engelhard) foi inicialmente impregnada com uma solução contendo o precursor do óxido metálico. Em seguida, as amostras foram secas sob vácuo, a 353K, em rotavapor, e, finalmente, calcinadas em ar a 773K, por 2h. Os catalisadores Pd/MeO_x.Al₂O₃ foram obtidos pela impregnação seca das amostras MeO_x/Al₂O₃ com uma solução aquosa de cloreto de paládio. As amostras foram, então, secas a 373K, por 16h e calcinadas a 773K, por 2h. Foram preparados os seguintes catalisadores: 1% Pd/Al₂O₃; 1%Pd/12%MoO₃.Al₂O₃; 1%Pd/13%CeO₂.Al₂O₃; 1%Pd/10%Nb₂O₅.Al₂O₃.

A análise de TPR e o equipamento utilizado já foram descritos anteriormente⁶. Antes da redução, as amostras eram desidratadas através da passagem de uma corrente de Ar puro (30 cm³/min). Em seguida, os precursores eram reduzidos através de uma mistura contendo 1%H₂ em argônio (30 cm³/min), a uma taxa de aquecimento de 10K/min., da temperatura ambiente até 773K ou 1273K.

A unidade para realização das análises de TPD consistiu, basicamente, de um microreator de vidro, aquecido por um forno cuja temperatura era controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator eram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição dos dados. Durante o TPD, várias massas foram monitoradas (m/e = 2, 4, 15, 16, 17, 18, 28, 30, 44 e 46). Para os cálculos da quantidade de cada gás desorvido foram feitas as correções levando em conta a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto, na área dos demais e, também, os fatores de sensibilidade de cada gás que foram determinados através da injeção de pulsos de uma quantidade conhecida do gás.

Antes das análises de TPD, era realizada a secagem das amostras através da passagem de uma corrente de He puro a 823K, por 30min. Após resfriamento a temperatura ambiente, os precursores eram reduzidos por hidrogênio puro, a 773K, por 1h, seguido de purga com hélio por 30 min na temperatura de redução. Em seguida, as amostras eram resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente. O monóxido de carbono (CO) ou o óxido de nitrogênio (NO) eram adsorvidos no catalisador, através de pulsos de misturas, contendo 1%CO/He ou 1%NO/He, em uma corrente de He puro, até a saturação. Em seguida, a análise de TPD era realizada através do aquecimento do catalisador a uma taxa de 20K/min, até 823K, sob fluxo de He.

As análises de quimissorção foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C. Após a secagem sob vácuo, a 423 K, por 1h, os catalisadores foram reduzidos sob H₂ puro a 773K, por 1h. Antes da medida de adsorção foi realizado vácuo na temperatura de redução durante 1h. As isotermas de adsorção foram realizadas de acordo com o

método da dupla isoterma⁷. Após a determinação da isoterma total foi feito vácuo na temperatura de adsorção, por 1h, e a adsorção reversível foi medida. A adsorção de H₂ foi realizada a 343 K, para evitar a formação do hidreto de paládio⁸ enquanto que a adsorção de CO foi feita a temperatura ambiente.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Os perfis de TPR dos óxidos metálicos suportados em alumina são apresentados na Figura 1.

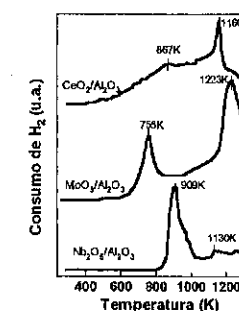


Figura 1 - Perfis de TPR dos catalisadores MO_x/Al₂O₃.

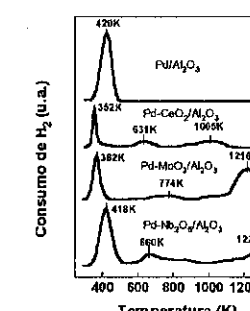


Figura 2 - Perfis de TPR dos catalisadores Pd/MO_x/Al₂O₃.

No perfil de TPR do CeO₂/Al₂O₃, observa-se um grande consumo de H₂, com um ombro em torno de 867 K e um pico a 1160 K. Monteiro et alii também constatarem a presença de vários picos em catalisadores CeO₂/Al₂O₃, sendo a intensidade de cada um relacionada ao teor de cério⁹. De acordo com Shyu et alii, o consumo em torno de 867 K é devido à redução de espécies superficiais com a remoção de átomos de oxigênio da camada de cobertura, levando a formação de óxidos não-estequiométricos (CeO_x; x = 1,5 - 2) enquanto que o pico a 1160 K a CeO₂ mássico¹⁰.

O perfil de TPR do MoO₃/Al₂O₃ mostra a presença de dois picos em torno de 755 e 1228 K. O pico a mais baixa temperatura corresponde a redução de espécies de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺. Análises de DRS confirmaram a existência, principalmente, de espécies Mo⁶⁺ em coordenação octaédrica no precursor 12% MoO₃/Al₂O₃, após calcinação¹¹. O pico a alta temperatura é atribuído a remoção de átomos de oxigênio da camada de superfície¹² de espécies de molibdênio com forte interação com o suporte, com redução parcial de Mo⁴⁺ a Mo⁰.

Já o precursor 10% Nb₂O₅/Al₂O₃ apresenta, basicamente, um único pico de consumo de H₂, em torno de 909 K e um pequeno consumo a temperaturas mais altas (acima de 1000K). Resultados de espectroscopia Raman têm revelado a presença de espécies superficiais de óxido de nióbio com estrutura octaédrica (NbO₆) e tetraédrica (NbO₄), a razão entre elas sendo função do teor de óxido de nióbio e do suporte¹³. O resultado de TPR parece estar de acordo com as análises de Raman, com o pico a 909 K sendo atribuído à redução das espécies octaédricas e o consumo de H₂ acima de 1000K correspondendo à redução de espécies tetraédricas.

A Figura 2 mostra os perfis de TPR dos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/MeO_x.Al₂O₃. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou um único pico de consumo de H₂,

atribuído a redução do óxido de paládio⁹. Os perfis de TPR dos catalisadores Pd/MeO_x.Al₂O₃ mostraram três regiões de redução. O catalisador Pd/CeO₂.Al₂O₃ apresentou um consumo de H₂ a 352 K e picos a 631 e 1005 K. A quantidade de H₂ consumida a 352 K foi superior ao valor necessário para reduzir todo o PdO presente, indicando que o óxido de cério também foi reduzido nesta região. Os picos a 631 e 1005K encontram-se, também, bastante deslocados em direção a menores temperaturas de redução. Todos estes resultados mostram um forte efeito promotor do paládio na redução das espécies de óxido de cério. No caso do catalisador Pd/MoO₃.Al₂O₃, a presença do paládio praticamente não alterou a posição dos picos observados no MoO₃/Al₂O₃, apresentando picos a 362, 774 e 1216 K. Porém, o consumo de H₂ no pico a 362 K corresponde não somente a redução do Pd mas também a uma parcela de espécies Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ o que explica a diminuição do pico em torno de 774 K. Estes resultados revelam uma forte interação entre o paládio e o óxido de molibdênio. Os picos a 774 e 1216 K, como no sistema MoO₃/Al₂O₃, correspondem à redução do Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ e a remoção de átomos de oxigênio da camada de cobertura, respectivamente. Já o perfil de TPR do catalisador Pd/Nb₂O₅.Al₂O₃ apresentou um pico de redução a 418K e outros dois picos largos, o primeiro com máximo em torno de 660K e o segundo acima de 1000K. O consumo de H₂ em torno de 418K foi semelhante ao verificado no catalisador contendo apenas Pd, revelando não haver redução de óxido de nióbio nesta região. Por outro lado, o pico a 660K está em temperatura bem menor do que no catalisador monometálico Nb₂O₅/Al₂O₃, revelando a existência de uma interação entre o Pd reduzido e o óxido de nióbio.

Os resultados de TPR revelaram que, independente da natureza do óxido, a presença do paládio promoveu a sua redução sugerindo a existência de uma interface metal-óxido. Estes resultados estão de acordo com a literatura que também constatou um efeito promotor do metal nobre na redução de CeO₂¹⁴ e MoO₃³. No caso do sistema Pd-Nb₂O₅, análises de TPR de catalisadores de Pd suportado em Nb₂O₅ mostraram a redução do óxido de nióbio pelo Pd⁶.

Tabela 1- Resultados de quimissorção de H₂ e CO nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/MeO_x.Al₂O₃, após redução a 773K.

Catalisador	H ₂ (μmoles/mg Pd)	CO (μmoles/mg Pd)	Razão CO/H ₂
Pd	2,10	2,94	1,40
Pd/CeO ₂	1,19	1,26	1,06
Pd/MoO ₃	0,43	2,04	4,74
Pd/Nb ₂ O ₅	0,71	2,87	4,04

A tabela 1 apresenta os resultados da quimissorção irreversível de H₂ e CO nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/MeO_x.Al₂O₃. A adição do óxido provocou uma queda na capacidade de adsorção de H₂ do paládio. Por outro lado, com exceção dos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂.Al₂O₃, a quantidade de CO adsorvido foi superior aos valores esperados. Isto pode ser constatado pelas elevadas razões molares CO/H₂ nos catalisadores Pd-MoO₃ e Pd-Nb₂O₅. Estes resultados indicam que ocorre adsorção de CO nos óxidos de molibdênio e nióbio, o que foi confirmado por análises de IV. Quanto ao catalisador Pd/CeO₂.Al₂O₃, a interação metal-suporte não promoveu uma adsorção significativa de CO na estrutura do CeO₂. A ausência de um consumo proeminente de CO neste catalisador sugere o bloqueio de sítios que impede o fenômeno de "spillover", responsável pelo alto consumo de CO nos outros catalisadores.

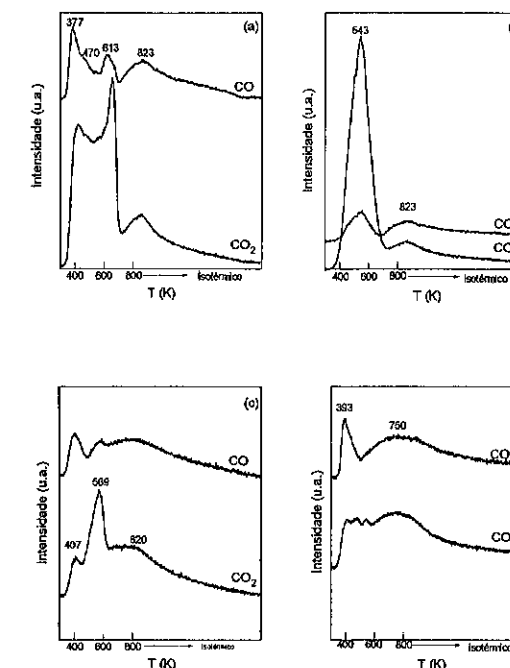


Figura 3 - TPD de CO em catalisadores: (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pd/CeO₂.Al₂O₃; (c) Pd/MoO₃.Al₂O₃ e (d) Pd/Nb₂O₅.Al₂O₃.

As curvas de TPD de CO nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/MeO_x.Al₂O₃ são mostradas nas figuras 3 a-d. No catalisador Pd/Al₂O₃ são observados 4 picos a 377, 470, 613 e 823 K (Figura 3a). Estes picos estão de acordo com os resultados de TPD de CO em catalisadores Pd/SiO₂¹⁵⁻¹⁷. Através da comparação dos seus resultados de TPD de CO com o espectro de IV, Rieck e Bell atribuíram os dois picos em baixas temperaturas no perfil de TPD às espécies de CO linear e os picos em temperaturas mais altas às espécies em ponte do CO nos planos Pd(100) e Pd(111), respectivamente¹⁵⁻¹⁷. Foi observada, também, a formação de uma quantidade significativa de CO₂ durante a dessorção de CO, com picos a 377 e 650K. Como não foi observada a produção de H₂ a 377K, esta formação de CO₂ foi atribuída ao desproporcionamento do CO. Porém, o pico de dessorção de CO₂ a 650K foi acompanhado da formação de H₂. Isto indica que a reação de gás de shift do CO adsorvido com grupos hidroxila do suporte ocorre nesta faixa de temperatura¹⁸.

A adição do óxido provocou grandes mudanças nos perfis de dessorção do CO. No catalisador Pd/CeO₂.Al₂O₃, observa-se a presença de dois picos largos e pequenos de CO em torno de 543 e 823K. A maior parte do CO adsorvido reage e dessorve como CO₂ com um pico a 543K. Já o perfil de TPD de CO do catalisador Pd/MoO₃.Al₂O₃ mostra uma forte supressão dos picos de dessorção do CO a temperaturas mais altas, indicando que o óxido de molibdênio estaria bloqueando preferencialmente os sítios de adsorção em ponte no Pd. O perfil de CO₂ apresenta três picos em torno de 407, 569 e 820K, como no catalisador monometálico. Os resultados de TPD de CO do catalisador Pd/Nb₂O₅.Al₂O₃ são semelhantes aos do catalisador Pd/MoO₃.Al₂O₃, verificando-se uma diminuição dos picos de CO correspondentes à adsorção do CO em ponte que agora estão englobados em um único pico largo. A presença de espécies reduzidas de nióbio

diluindo a superfície do metal tem sido observada na literatura, dando origem ao fenômeno da interação metal-suporte forte⁶.

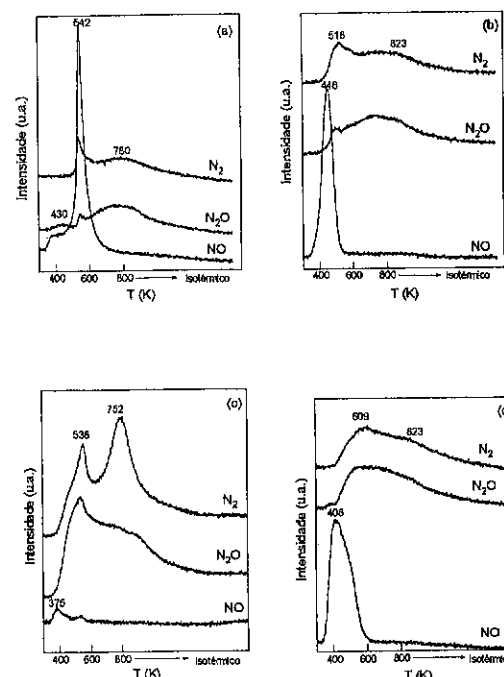


Figura 4 - TPD de NO em catalisadores: (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pd/CeO₂.Al₂O₃; (c) Pd/MoO₃.Al₂O₃ e (d) Pd/Nb₂O₅.Al₂O₃.

Segundo estes autores, o oxigênio necessário para a formação do CO₂ seria transferido do óxido de cério para o paládio. A adição de óxido de lantânio a catalisadores Pd/SiO₂ também provocou uma supressão preferencial das espécies de CO ligado em ponte em relação ao CO linear¹⁶. O recobrimento das partículas de Pd por espécies parcialmente reduzidas de lantânio LaO_x seria o responsável por este comportamento. Além disso, foi observado que as espécies LaO_x promoveram a dissociação do CO e formação do CO₂ o que foi atribuído à reação entre o oxigênio da molécula de CO adsorvida no Pd e as espécies reduzidas LaO_x.

A tabela 2 apresenta as seletividades para a formação de compostos contendo C. Nota-se que nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂.Al₂O₃ houve uma maior formação de CO₂. Para compreender este comportamento é preciso analisar os resultados de quimissorção de H₂ e CO. A partir dos resultados de adsorção de CO observa-se que os catalisadores Pd/MoO₃.Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅.Al₂O₃ apresentaram uma elevada concentração de CO na superfície. Segundo o mecanismo de oxidação do CO em superfícies de metais nobres, o aumento da cobertura de CO leva a uma diminuição da taxa de formação de CO₂¹⁹. Isto explicaria a menor formação de CO₂ nos catalisadores Pd-MoO₃ e Pd-Nb₂O₅ desde que o mecanismo proposto por Cordatos e Gorte esteja correto. Neste caso, a

Nota-se, ainda, a presença de um pico a 393K que corresponde a forma linear do CO adsorvido. Análises de IV do CO adsorvido nestes dois catalisadores após vácuo a diferentes temperaturas confirmam estes resultados. Já o perfil do CO₂ praticamente não apresenta mais o pico correspondente ao processo da reação do CO com as hidroxilas. De forma geral, a reação de shift é praticamente eliminada com a adição dos óxidos metálicos o que esta relacionado com a diminuição da concentração de hidroxilas pela interação MO_x/Al₂O₃.

Cordatos e Gorte também constataram a formação de uma grande quantidade de CO₂ durante o TPD de CO, no catalisador Pd/CeO₂¹⁹.

elevada cobertura de CO inibiria a presença do oxigênio adsorvido no Pd proveniente do óxido.

Tabela 2- Seletividades (em %) para formação de compostos contendo C e N, calculadas a partir dos perfis de TPD de CO e NO, respectivamente.

Catalisador	TPD CO		TPD NO		
	CO	CO ₂	NO	N ₂	N ₂ O
Pd	29	71	37	19	44
Pd/CeO ₂	22	78	21	25	54
Pd/MoO ₃	38	62	--	29	71
Pd/Nb ₂ O ₅	40	60	22	25	53

Os perfis de TPD de NO do catalisador Pd/Al₂O₃ são apresentados na figura 4. Basicamente, nota-se a dessorção principalmente de NO, com pico em 542 K. Simultaneamente, houve a formação de uma quantidade pequena de N₂ e N₂O. Estes resultados confirmam o fato de que o paládio puro apresenta baixa capacidade para reduzir o NO¹.

Por outro lado, a adição dos óxidos provocou profundas mudanças nos perfis de TPD de NO. Independente do óxido, verifica-se, agora, uma maior conversão do NO a N₂ e N₂O, diminuindo a dessorção de NO. A seletividade para formação de cada um destes compostos é função do óxido.

As variações mais significativas foram constatadas no catalisador Pd-MoO₃/Al₂O₃. Neste caso, ao contrário do que foi verificado no catalisador de paládio puro, praticamente não há mais dessorção de NO. Por outro lado, há uma grande formação de N₂ (dois picos a 538 e 752K) e N₂O (pico a 517K).

Já nos catalisadores Pd/CeO₂.Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅.Al₂O₃, ainda pode ser observada uma dessorção significativa de NO, com pico a 446K para o primeiro e um pico e um ombro em 408 e 458K para o segundo. Porém, já ocorre, também, uma formação importante de N₂ e N₂O.

É importante ressaltar que a adição do óxido provocou a dessorção do NO a temperatura mais baixa. Além disso, o início da formação do N₂ e N₂O foi sempre em torno da mesma temperatura (400K), independente do óxido.

A análise quantitativa dos resultados de TPD de NO mostra que a adição do óxido levou a uma diminuição da dessorção de NO e a um aumento da sua dissociação a N₂ e N₂O. A partir da tabela 2 constata-se, também, que as maiores diferenças entre os catalisadores Pd-MeO_x correspondem as seletividades para formação de N₂O.

Recentemente, medidas de TPD de CO e NO em catalisadores a base de um metal nobre (Pd ou Pt) suportados em diferentes óxidos redutíveis como CeO₂²⁰ e La₂O₃²¹ têm sido realizadas com o objetivo de estudar o mecanismo da reação CO+NO.

Cordatos e Gorte²⁰ não observaram nenhuma evidência da existência de interações eletrônicas capazes de modificar as propriedades de adsorção do metal. Segundo estes autores, o oxigênio do cério seria transferido para o paládio e, então, reagiria com o CO adsorvido no Pd gerando CO₂. A redução do cério criaria sítios disponíveis para a adsorção do NO, seguida da sua decomposição a N₂ e N₂O.

Os resultados obtidos neste trabalho de TPD de CO e NO estão de acordo com este mecanismo redox envolvendo o metal e o suporte. A presença do óxido redutível aumentou a dissociação do NO a N₂ e N₂O (Tabela 2), sugerindo que as espécies reduzidas destes óxidos participam deste processo. Entretanto, é importante adicionar que a presença do paládio catalisou a redução dos óxidos, como foi constatado pelos resultados de TPR, criando os sítios necessários para a dissociação do NO.

CONCLUSÕES

A adição de óxidos metálicos redutíveis (MoO_3 , CeO_2 e Nb_2O_5), em catalisadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, afetou as propriedades de redução e de adsorção de H_2 , CO e NO . A ocorrência de uma forte interação $\text{Pd}-\text{MO}_x$ promoveu a redução dos óxidos metálicos pelo metal nobre, bem como uma mudança significativa nos perfis de TPD de CO e NO . A natureza da interação $\text{Pd}-\text{MO}_x$ influenciou na evolução e proporção do par CO/CO_2 e também na dissociação do NO em N_2 e N_2O .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- T.P. Kobylinski e B.W. Taylor, *J.Catal.*, **33**, 376, 1974.
- 2- K.M. Adams e H.S. Gandhi, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, **22**, 207, 1983.
- 3- H.S. Ghandi, H.C. Yao e H.K. Stepien, em "Catalysis Under Transient Conditions" (Bell, A.T. e Hegedus, L.L., Eds.), ACS Symposium Series nº 178, p143, 1982.
- 4- I. Halasz, A. Brenner e M. Shelef, *Applied Catal. B: Environmental* **2**, 131, 1993.
- 5- H. Praliaud, A. Lemaire, J. Massardier, M. Prigent e G. Mabilon, 11º Congr.Int.Catal. em *Surface Sci. and Catal.*, **101**, p345, 1996.
- 6- F.B. Noronha, M. Primet, R. Frety e M. Schmal, *Appl.Catal.* **78**, 125, 1991.
- 7- J.E. Benson, H.S. Hwang e M. Boudart, *J.Catal.* **30**, 146, 1973.
- 8- P.C. Aben, *J.Catal.* **10**, 224, 1968.
- 9- R.S. Monteiro, F.B. Noronha, L.C. Dieguez e M. Schmal, *Appl.Catal. A: General* **131**, 89, 1995.
- 10- J. Z. Shyu, W. H. Weber e H. S. Gandhi, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4964, 1988.
- 11- G.S. Amorim, M.A.S. Baldanza, L.C. Bertolino, R. Neumann e M. Schmal, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Vol. II, p. 1074, 1996.
- 12- M.A.S. Baldanza, G.S. Amorim, A.J. Almeida e M. Schmal, *Anais do XV Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Vol. 2, p. 723, 1996.
- 13- J.M. Jehng, e Wachs, I.E., *Symposium on New Catalytic Materials and Techniques*, Miami - USA, p 546, 1989.
- 14- B. Harrison, A. F. Diwell e C. Hallett, *Platinum Metals Review*, 1988 (32), 73.
- 15- J.S. Rieck e A.T. Bell, *J.Catal.* **96**, 88, 1985.
- 16- J.S. Rieck e A.T. Bell, *J.Catal.* **99**, 262, 1986.
- 17- J.S. Rieck e A.T. Bell, A.T., *J.Catal.* **103**, 46, 1987.
- 18- S.D. Jackson, B.M. Glanville, J. Willis e R. Whyman, *J. Catal.* **139**, 207, 1993.
- 19- B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
- 20- H. Cordatos e R.J. Gorte, *J.Catal.* **159**, 112, 1996.
- 21- H. Cordatos e R.J. Gorte, *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, p. 33, 1995.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Estudo da Natureza do Sítio Catalítico de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Robson de Souza Monteiro¹
- Lídia Chaloub Dieguez²
- Martin Schmal³

RESUMO

A influência da natureza do sal precursor no sítio metálico de catalisadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi investigada. O uso de sais de cloreto e acetilacetato de Pd permitiu a obtenção de catalisadores mais dispersos. Os perfis de TPD de H_2 e CO mostraram o efeito do tamanho de partícula nas interações H/Pd e CO/Pd . Observou-se distintos sítios de adsorção, bem como variação na proporção das espécies presentes. A atividade relativa para a reação de oxidação do CO apresentou o seguinte padrão de atividade: $1\text{Pd-acac} > 1\text{Pd-Cl} \approx 1\text{Pd-N}$. O melhor desempenho do catalisador 1Pd-acac foi atribuído a supressão do efeito inibitório do CO na adsorção de O_2 .

ABSTRACT

The influence of the precursor salts on metallic sites of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts was investigated. A higher dispersion was obtained for chloride and acetilacetate precursors. The H_2 and CO desorption profiles showed that the particle size affects the H/Pd and CO/Pd interactions. It was observed different adsorption sites as well as changes in the proportion of the adsorbed species. The CO oxidation results presented the following activity pattern: $1\text{Pd-acac} > 1\text{Pd-Cl} \approx 1\text{Pd-N}$. The best performance of the 1Pd-acac catalyst was ascribed to the suppression of CO inhibition effect on O_2 adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A compreensão das propriedades superficiais, notadamente, da natureza do sítio catalítico, é de fundamental importância para o desenvolvimento de catalisadores metálicos. A larga demanda de catalisadores à base de paládio para a indústria química, em reações de hidrogenação e oxidação, fazem destes materiais objeto de intensa investigação¹.

A dispersão metálica tem sido um dos parâmetros mais importantes na caracterização de catalisadores metálicos suportados. Na busca de catalisadores mais dispersos, novos métodos de preparação são desenvolvidos, condições de pré-tratamento para redispersão são aplicadas^{2,3}, bem como a utilização de sais precursores de origem orgânica⁴. Por outro lado, estudos dos fenômenos de adsorção/dessorção de moléculas-sonda, tais como H_2 e CO , tem se destacado na tentativa de mapear a superfície metálica^{5,6}, possibilitando um uso mais racional destes materiais.

O objetivo deste trabalho é investigar a natureza do sítio catalítico de Pd suportado em alumina, preparado a partir de diferentes sais precursores, através da

¹Engenheiro Químico, M.Sc., em doutoramento no NUCAT-PEQ/COPPE/UFRJ

²Engenheira Química, D. Sc., Professora Adjunta do NUCAT-PEQ/COPPE/UFRJ

³Engenheiro Químico, Dr. Ing., Professor Titular do NUCAT-PEQ/COPPE/UFRJ e EQ/UFRJ

interação com moléculas de H₂ e CO. As técnicas utilizadas foram a quimissorção e a termodesorção programada (TPD) de H₂ e CO. A reação de oxidação de CO foi empregada como medida de atividade catalítica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos catalisadores

Catalisadores com 1% em peso de Pd foram preparados por impregnação a seco de uma γ -Al₂O₃ (AL-3916, Engelhard Co.), na faixa granulométrica -150+200#. O suporte foi previamente calcinado a 823 K por 16 h e apresentou uma superfície específica de 207 m²/g BET e volume de poros de 0,47 cm³/g. Os sais precursores utilizados foram de PdCl₂ (Aldrich, 99,999%) e Pd(NO₃)₂ (Aldrich). Após a impregnação os catalisadores foram secos em estufa a 393 K por 18h, e posteriormente calcinados em mufla aerada a 773 K por 4h. Preparou-se também um catalisador com 1% em peso de Pd, a partir da impregnação úmida de uma solução de acetilacetato de paládio, Pd(acac)₂ (Aldrich, 99%), em tolueno. Esta amostra foi seca sob vácuo, a 353 K, em rotavapor, e finalmente calcinada de acordo com as condições descritas acima.

2.2 - Quimissorção de H₂ e CO

Para o estudo da quimissorção de H₂ e CO foram empregadas duas metodologias, o método estático e por pulsos. A quimissorção estática foi conduzida em um aparelho ASAP 2000-C da Micromeritics, onde as amostras foram inicialmente secas sob vácuo a 423 K, por 30 min, e posteriormente reduzidas sob fluxo de 30 cm³/min de H₂ puro a 773 K, por 1h. Em seguida, após vácuo na temperatura de redução, a medida de adsorção foi realizada de acordo com o método da dupla isoterma⁷. Após a determinação da isoterma total foi feito vácuo na temperatura de adsorção, por 1 h, e a adsorção reversível foi medida. A quantidade de H₂ ou CO irreversivelmente adsorvida foi obtida pela diferença entre as adsorções total e reversível.

A quimissorção por pulsos foi realizada em uma unidade multipropósito, onde os pulsos de H₂ e CO foram monitorados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) acoplado a uma unidade de controle (Dycor-QGA, Ametek) com interface computadorizada para a aquisição de dados. As amostras foram secas a 423 K, por 30 min, sob fluxo de Ar a 50 cm³/min e posteriormente reduzidas a 773 K, por 1 h, sob fluxo de H₂ puro a 30 cm³/min. Após purga em Ar, por 45 min, na temperatura de redução, H₂ ou CO foram adsorvidos através de pulsos de 1,6 cm³ a partir de misturas de 1,71% H₂/Ar ou 5,05% CO/He, em corrente de Ar puro, até a saturação. O pulso de saturação correspondeu a calibração da quantidade de gás admitida na câmara quadrupolar.

Em ambos os métodos, a adsorção de H₂ foi conduzida a 343 K, para evitar a formação de β -PdH_x⁸, enquanto que a adsorção de CO foi feita a temperatura ambiente. Para o cálculo da dispersão, a estequiometria utilizada para a quimissorção de hidrogênio foi de H/Pd = 1.

2.3 - Termodesorção programada (TPD) de H₂ e CO

Na unidade multipropósito, após a adsorção por pulsos, o TPD foi realizado através do aquecimento do catalisador a uma taxa de 20 K/min até 773 K, sob um fluxo de Ar puro a 50 cm³/min. Durante o TPD várias massas (m/z: 2, 16, 18, 28, 32 e 44) foram monitoradas de forma a garantir que todos os produtos possíveis fossem

detectados. Cada espécie observada foi calibrada através da injeção por pulsos de uma quantidade conhecida de gás.

2.4 - Oxidação de CO

O desempenho catalítico dos catalisadores preparados foi avaliado frente a reação de oxidação de CO em condições estequiométricas [CO/O₂ = 2]. Uma mistura reacional contendo CO, O₂ e He, a uma vazão total de 300 cm³/min, passou através de um leito catalítico dentro de um reator de vidro com placa sinterizada, mantendo uma velocidade espacial volumétrica em torno de 100.000 h⁻¹. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando uma coluna empacotada HayeSep D. Antes da reação os catalisadores foram secos a 423 K por 30 min, sob fluxo de He a 50 cm³/min e reduzidos a 773 K por 1 h sob fluxo de 30 cm³/min de H₂ puro. A temperatura necessária para 50% de conversão de CO foi tomada como padrão de atividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Dispersão metálica

Os resultados comparativos entre a quimissorção estática e por pulsos de H₂ e CO, são mostrados na Tabela 1. Os dados obtidos se mostraram análogos, indicando que o método de análise não influenciou nas medidas.

Tabela 1 - Resultados comparativos entre a quimissorção estática e por pulsos de H₂ e CO

Amostra	Teor metálico (%)	Quimissorção estática				Quimissorção por pulsos			
		H ₂	CO	Razão CO/H ₂	D _{H2} ^a (%)	H ₂	CO	Razão CO/H ₂	D _{H2} ^a (%)
1Pd-Cl	0,99	2,38	3,46	1,45	51	2,57	3,66	1,42	54
1Pd-acac	0,94	2,39	4,57	1,91	51	2,42	4,27	1,76	52
1Pd-N	1,04	0,74	1,01	1,37	16	0,73	1,04	1,42	16

^aD_{H2}: dispersão calculada a partir da quimissorção de hidrogênio

A medida da dispersão metálica, calculada a partir da quimissorção de H₂, evidenciou que os catalisadores preparados a partir do cloreto (1Pd-Cl) e acetilacetato (1Pd-acac) tem a maior dispersão, 51%, enquanto que o preparado por nitrato (1Pd-N) a menor, 16%. Estes resultados demonstram a influência da natureza do sal precursor na dispersão metálica.

A utilização de diferentes sais precursores, aliado ao desenvolvimento de novos procedimentos de preparação tem possibilitado a obtenção de catalisadores mais dispersos. Sais clorados e de origem orgânica, tendem a interagir preferencialmente com os grupamentos hidroxilas da alumina, resultando numa distribuição mais eficiente da fase metálica no suporte⁴. De acordo com Lieske & Völter⁹⁻¹⁰ e Simone et al.¹¹, a presença de espécies oxiclорadas em catalisadores de Pt e Pd suportados em Al₂O₃ são responsáveis não só pela alta dispersão, como também pela manutenção e redispersão da fase metálica. O uso de organometálicos, como o acetilacetato, tem por finalidade obter, além de uma boa dispersão, uma distribuição mais homogênea do metal na superfície do suporte, aumentando a eficiência do preparo⁴. A dispersão de 51%

apresentada pelo 1Pd-acac, o mesmo valor do 1Pd-Cl, mostra que tal intento não foi alcançado. Talvez as condições de calcinação ou redução do catalisador tenham sido drásticas, contribuindo para a aglomeração das partículas metálicas.

Os valores da razão molar CO/H₂ mostraram que a estequiometria de adsorção de CO é variável entre a forma linear (CO/H₂ = 2) e em ponte (CO/H₂ = 1), em acordo com os estudos da interação CO/Pd descritos na literatura¹². O valor mais elevado do 1Pd-acac, próximo de 2, sugere *a priori* que a adsorção do CO se mostrou preferencialmente linear. Entretanto, o fenômeno de migração de moléculas de CO ativadas na superfície metálica para a alumina ("spillover") poderia também justificar a maior capacidade adsorviva do 1Pd-acac.

3.2 - A natureza do sítio de paládio

• TPD de H₂

Os perfis de dessorção de hidrogênio são mostrados na Figura 1. Os catalisadores 1Pd-Cl e 1Pd-acac mostraram comportamento semelhante, com um pico máximo de dessorção a 469 K e um ombro a 602 K, referentes a diferentes sítios de interação H/Pd. Quanto ao 1Pd-N, este apresentou um perfil mais alongado com um único pico a 518 K.

De acordo com Rieck & Bell¹³ e Hicks et al.¹⁴, a distribuição dos estados de adsorção do hidrogênio pode ser explicada por duas maneiras. A primeira refere-se as diferenças morfológicas da superfície de Pd com a presença de cantos, bordas, degraus, terraços e etc., que interagem distintamente com o hidrogênio, mostrando múltiplos picos de dessorção no espectro de TPD. A segunda está ligada a coordenação dos átomos de hidrogênio adsorvidos em átomos de Pd situados em diferentes planos de orientação cristalográfica. Portanto, a população e a proporção das várias espécies de hidrogênio que interagem com o metal, dependem da estrutura do cristalito (tamanho e orientação cristalográfica), que por sua vez está relacionado ao método de preparação, no que tange a natureza do sal precursor e do suporte empregado¹⁵.

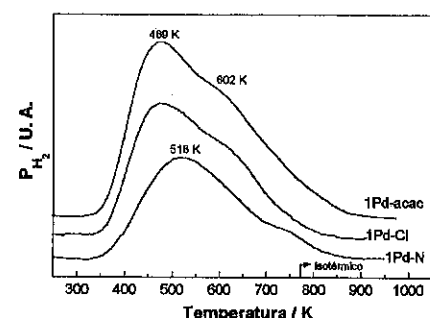


Figura 1 - Perfis de TPD de H₂ dos catalisadores de Pd/Al₂O₃

Desta forma pode-se dizer que para os catalisadores de 1Pd-Cl e 1Pd-acac, a diferença na natureza do sal precursor não causou alterações significativas nos sítios de adsorção de hidrogênio. Em relação ao 1Pd-N, as diferenças observadas sugerem o efeito deste parâmetro no tamanho de partícula afetando, portanto, a natureza do sítio de paládio.

• TPD de CO

Os perfis de TPD de CO são mostrados na Figura 2. Os espectros mostram uma diversidade de sítios na interação CO/Pd, bem como variação na proporção das espécies presentes. Os catalisadores de 1Pd-N e 1Pd-Cl apresentaram três picos de dessorção, dois a mais baixa temperatura, a 425 K e em torno de 500 K, e um a alta temperatura, em torno de 700 K. O catalisador 1Pd-acac, por sua vez, apresentou dois picos proeminentes a 464 e 653 K.

A presença de vários estados de dessorção em Pd suportado está associada, de acordo com Rieck & Bell^{13,16}, as diferentes formas de quimissorção da molécula de CO (linear+ponte) em planos distintos de orientação cristalográfica, basicamente planos de Pd(100) e Pd(111). A proporção das espécies é influenciada pelo tamanho da partícula, onde nos catalisadores de pequena dispersão (grandes partículas) predomina CO ligado em ponte¹⁶⁻¹⁷.

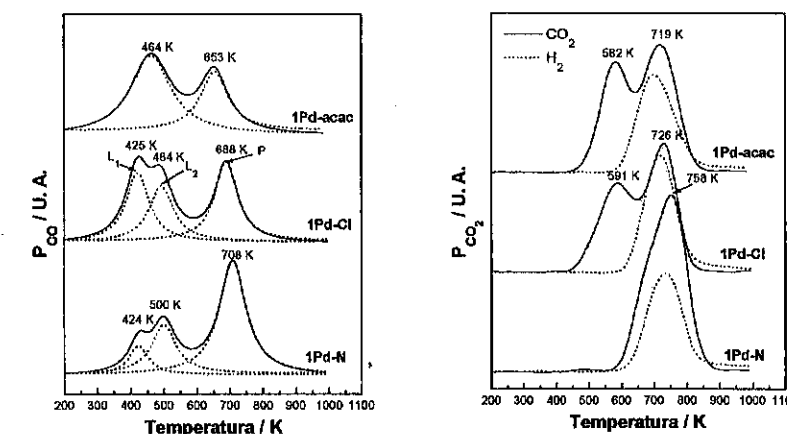


Figura 2 - Perfis de TPD de CO dos catalisadores de Pd/Al₂O₃

Figura 3 - Evolução de CO₂ e H₂ durante o TPD de CO dos catalisadores de Pd/Al₂O₃

À luz deste contexto, os dois picos a menor temperatura, presentes nos catalisadores 1Pd-N e 1Pd-Cl, corresponderiam a CO linear ligados, respectivamente, a planos de Pd(100) e Pd(111), enquanto o pico a maior temperatura a CO em ponte em Pd(111). Da mesma forma, para o catalisador 1Pd-acac, CO linear se dessorveu a 464 K e em ponte a 653 K, a partir de planos de Pd(111). A proporção das diferentes espécies presentes nos perfis de TPD são mostrados na Tabela 2, calculados a partir da deconvolução dos perfis da Figura 2.

Percebe-se, a partir dos resultados da Tabela 2, uma elevada razão P/L para o 1Pd-N, indicando a predominância de espécies de CO ligadas em ponte. Para os catalisadores 1Pd-Cl e 1Pd-acac, a predominância é de espécies lineares, com resultados semelhantes. Do ponto de vista geométrico, planos de Pd(111) prevalecem na superfície

dos catalisadores. Por outro lado, observa-se uma diminuição na razão L_1/L_2 para o 1Pd-N, sendo, basicamente, uma variação na proporção Pd(100)/Pd(111), demonstrando desta forma, que a diminuição da dispersão afetou a morfologia dos cristalitos. Assim, no catalisador 1Pd-Cl, CO linear ocupa preferencialmente planos de Pd(100), e no 1Pd-N, Pd(111).

Tabela 2 - Proporção das espécies de CO presentes nos perfis de TPD

Amostra	CO linear ¹		Razão L_1/L_2	CO em ponte ² P x 10 ⁸	Razão P/L ³
	$L_1 \times 10^8$	$L_2 \times 10^8$			
1Pd-Cl	8,02	6,74	0,84	8,98	0,60
1Pd-acac	-	15,9	-	8,14	0,51
1Pd-N	2,74	5,92	0,46	15,1	1,75

¹ L_1 e L_2 : CO linear, respectivamente, em planos de Pd(100) e Pd(111)

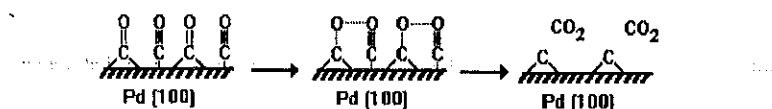
²P: CO ligado em ponte em plano de Pd(111)

³L = $L_1 + L_2$

Durante a ocorrência do TPD de CO houve, ainda, concomitantemente a dessorção de CO, evolução de CO₂ e H₂, Figura 3. Para os catalisadores de 1Pd-Cl e 1Pd-acac a dessorção de CO₂ ocorreu em dois sítios diferentes. A primeira dessorção de CO₂, em torno de 589 K, é oriundo da reação de desproporcionamento de CO ($2CO \rightarrow CO_2 + C_s$), enquanto a segunda dessorção, a 726 K, origina-se da reação de deslocamento do gás de água ($CO + OH_s \rightarrow CO_2 + 1/2H_2$), pois H₂ dessorve simultaneamente. Para o 1Pd-N, o desproporcionamento é muito pequeno e quase todo CO₂ produzido é da reação de deslocamento.

Ao estudar o efeito da dispersão, no desproporcionamento de CO, Ichikawa et al.¹⁷ observaram que CO se desproporciona em CO₂ e carbono superficial em pequenas partículas, mas não em maiores. Rieck & Bell¹⁶ confirmaram este resultado ao perceberem que a evolução de CO₂ diminuiu com a queda na dispersão em catalisadores de Pd/SiO₂.

A ausência do desproporcionamento do CO no catalisador 1Pd-N evidencia o efeito do tamanho de partícula, uma vez que este catalisador apresentou a menor dispersão. Entretanto, para os catalisadores mais dispersos, 1Pd-acac e 1Pd-Cl, o desproporcionamento foi significativo. Aliado a isto, a baixa razão P/L mostrada pelos catalisadores, sugere que o desproporcionamento é oriundo principalmente de CO ligado em ponte em planos de Pd(100), uma vez que esta orientação não foi observada em interação com essa espécie de CO. Portanto, uma molécula de CO ligado em ponte, reagiria com um CO linear adjacente, de acordo com o modelo superficial proposto abaixo:



A possibilidade da ocorrência do desproporcionamento nos planos de Pd(100) estaria associado a natureza do sítio catalítico formado, pela predominância desta orientação. Com uma densidade atômica menor em relação ao Pd(111), com uma estrutura mais aberta¹⁸⁻¹⁹, a estabilidade das espécies de CO em ponte seria afetada, levando-as a recombinarem com espécies lineares, resultando na reação de desproporcionamento. De acordo com a Teoria do Orbital Molecular²⁰, a estabilização

da ligação metal-carbono é obtida pela doação de um par de elétrons desemparelhado do átomo de carbono da molécula do CO, para as vacâncias dos orbitais atômicos *d* do metal, com uma concomitante retrodoação de elétrons dos orbitais *d* para o orbital molecular π^* antiligante da molécula de CO. A doação eletrônica para os orbitais antiligantes do CO enfraqueceria a ligação C-O, facilitando, então, o desproporcionamento.

Quanto a reação de deslocamento do gás de água, esta estaria associada a migração de moléculas de CO ativadas em sítios metálicos para o suporte ("spillover"), que reagiriam com as hidroxilas superficiais da alumina próximos aos sítios de paládio.

3.3 - Atividade Catalítica

O comportamento catalítico destes materiais frente a reação de oxidação de CO são mostrados na Figura 4. Estabelecendo como padrão de atividade relativa a temperatura necessária para a conversão de 50% de CO, os catalisadores apresentaram a seguinte ordem de atividade: 1Pd-acac > 1Pd-Cl \approx 1Pd-N.

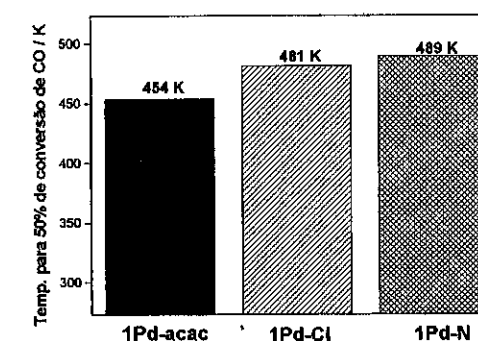


Figura 4 - Padrão de atividade relativa para a oxidação de CO nos catalisadores preparados

A dependência da pressão parcial de CO e O₂ e da temperatura de reação tem feito da oxidação de CO uma reação bastante complexa, do ponto de vista cinético. Em concentrações muito baixas, CO e O₂ adsorvido se distribuem aleatoriamente sobre a superfície. Com elevada fração de CO na superfície, ocorre a inibição da adsorção de oxigênio. Somente a concentrações baixas de CO_{ads}, é que oxigênio pode ser coadsorvido. Entretanto, nestas condições ocorre a formação de domínios (ilhas) de ambos os adsorbatos, devido a existência de interações repulsivas entre O_{ads} e CO_{ads}, com grande competição por sítios²¹.

A partir de um mecanismo bimolecular²², descrito por Langmuir-Hinshelwood, para a oxidação do CO, Engel e Ertl²¹ estabeleceram como expressão de taxa de reação, uma dependência de 1ª. ordem inversa para a pressão parcial de CO, em temperaturas inferiores a 500K: $r_{CO} = kP_{O_2}P_{CO}^{-1}$. Desta forma, a adsorção de O₂ é fortemente suprimida a elevadas pressões parciais de CO no meio reacional.

A maior atividade relativa, demonstrada pelo catalisador 1Pd-acac, pode, então, estar relacionada a inibição do efeito de supressão de adsorção de oxigênio pelo CO. Este catalisador apresentou uma elevada razão CO/H₂, próxima de 2, devido uma maior capacidade de adsorção de CO. Inicialmente, poderia-se pensar que a estequiometria de adsorção é preferencialmente linear. Entretanto, o espectro de TPD mostrou a presença de espécies de CO em ponte, descartando essa possibilidade. Então, a maior capacidade adsorviva do 1Pd-acac é atribuída a ocorrência de migração do CO para o suporte, o conhecido fenômeno de "spillover"²³. Assim, a ocorrência deste efeito, durante a oxidação, resultaria na maior disponibilidade de sítios metálicos para a adsorção de O₂, diminuindo a competição por sítios, devido a inibição do CO adsorvido.

4. CONCLUSÕES

A natureza do sítio catalítico de Pd suportado em Al₂O₃ tem sido afetada pela natureza do sal precursor. O uso de sais de cloreto e acetilacetato de Pd possibilitaram a obtenção de catalisadores mais dispersos. Variações significativas foram observadas nas interações H/Pd e CO/Pd, com distintos sítios de adsorção. A proporção das diferentes espécies presentes também foi afetada, devido ao efeito do tamanho de partícula. O melhor desempenho do catalisador 1Pd-acac na oxidação de CO, foi atribuída a supressão do efeito inibitório do CO adsorvido na adsorção de O₂, devido à ocorrência do fenômeno de "spillover".

5. REFERÊNCIAS

1. J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers e A. M. L. Hustings, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1985 (27), 151.
2. A. B. Gaspar, R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, em *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, Vol. 1, p.91
3. E. Ruckenstein e J. J. Chen, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1982 (86), 1.
4. J. A. R. van Veen, G. Jonkers e W. H. Hesselink, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1989(85), 389.
5. R. Gianantonio, V. Ragaini e P. Magni, *J. of Catal.*, 1994(46), 103
6. D. Tessier, A. Rakai e F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992(88), 741.
7. J. E. Benson, H. S. Hwang e M. Boudart, *J. of Catal.*, 1973(30), 146.
8. P. C. Aben, *J. of Catal.*, 1968 (10), 24.
9. H. Lieske e J. Völter, *J. Phys. Chem.*, 1985 (89), 1841.
10. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler e J. Völter, *J. of Catal.*, 1983(81), 8.
11. D. Simone, T. Kennelly, N. Brungard e R. Farrauto, *Appl. Catal.*, 1991(70), 87.
12. L. L. Sheu et al., *J. Phys. Chem.*, 1984(93), 4890.
13. J. S. Rieck e A. T. Bell, *J. of Catal.*, 1987(103), 46.
14. R. F. Hicks, Q. -J. Yen e A. T. Bell, *J. of Catal.*, 1984 (89), 498.
15. R. W. Wunder, J. W. Cobes, J. Phillips, L. R. Radovic, A. J. Lopez-Peinado e F. Carrasco-Marin, *Langmuir*, 1993 (9), 984.
16. J. S. Rieck e A. T. Bell, *J. of Catal.*, 1985(96), 88.
17. S. Ichikawa, H. Poppa e M. Boudart, *J. of Catal.*, 1985(91), 1.
18. R.J. Behm, K. Christmann e G. Ertl, *Surf.Sci.*, 1980 (99), 320
19. H. Conrad, G. Ertl e E.E. Latta, *Surf. Sci.*, 1974 (41), 435
20. R. R. Ford, *Advances in Catalysis*, 1970(21), 51.
21. T. Engel e G. Ertl, *Advances in Catalysis*, 1979 (28), 1.
22. T. Engel e Ertl, *J. Chem. Phys.*, 1978(69), 1267.
23. R. Kramer e M. Andre, *J. of Catal.*, 1979(58), 287.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Efeito do precursor na preparação de Pd/ZSM-5 por troca iônica.

- Marta C. Amorim de Carvalho^{1*}
- Fabio Barboza Passos²
- Martin Schmal^{1,3}

RESUMO

Catalisadores Pd/ZSM-5 preparados por troca-iônica foram testados na reação de oxidação do metanol e caracterizados por absorção atômica, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), quimissorção de CO e H₂, redução a temperatura programada (TPR) e difração de raios X (DRX). O nível de troca em relação a Pd²⁺ foi de 80%. Medidas de DRX, XPS e quimissorção de CO e H₂ mostraram a baixa dispersão do paládio devido à migração do paládio durante os tratamentos térmicos com formação de grandes aglomerados de PdO na superfície do catalisador. A redução do catalisador Pd/ZSM-5 apresentou um excesso estequiométrico no consumo de hidrogênio de 100 %, o qual não foi adsorvido durante aquecimento a 773 K. Na reação de oxidação do metanol a atividade e distribuição de produtos não foi função do pré-tratamento dos catalisadores, sendo que os catalisadores de paládio apresentaram uma alta atividade e uma maior seletividade para os produtos de oxidação total quando comparado ao catalisador ZSM-5.

ABSTRACT

Pd/ZSM-5 catalysts prepared by ion exchange were tested in the methanol oxidation reaction and characterized by atomic absorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), H₂ and CO chemisorption, temperature programmed reduction (TPR) and X-ray diffraction (XRD). The exchange level of Pd in the ZSM-5 was approximately 80% in Pd²⁺. XPS, XRD and chemisorption measurements showed a low Pd dispersion due to Pd migration during heating treatments, with the formation of big clusters of PdO on the surface. The reduction of Pd/ZSM-5 catalyst presented a great excess of H₂ consumption, which was not desorbed during heating to 773 K. In case of the methanol oxidation reaction, the activity and the product distribution were not dependent on the pretreatment, but the Pd/ZSM-5 catalysts was very active and exhibited a high selectivity to total oxidation products when compared to the ZSM-5 catalysts.

¹NUCAT - Programa de Engenharia Química/COPPE - UFRJ.

²Departamento de Engenharia Química - UFF.

³Departamento de Engenharia Química EQ - UFRJ.

INTRODUÇÃO

A remoção de óxidos de nitrogênio (NO_x) de emissões gasosas automotivas e industriais é um desafio tecnológico que provocou intensa atividade de pesquisa. Atualmente os conversores automotivos utilizam catalisadores contendo ródio, paládio e platina suportados em material cerâmico. Um grande volume de trabalho científico vem sendo realizado com o objetivo de diminuir o custo dos catalisadores automotivos com a substituição do uso de um ou mais componentes de metais nobres por outros mais baratos, em especial o ródio por ser o mais caro devido a sua baixa disponibilidade na natureza. O trabalho pioneiro de Iwamoto et al.¹, mostrando que Cu/ZSM-5 é um catalisador potencial para a decomposição de óxidos de nitrogênio, provocou intensa atividade de pesquisa sobre estes catalisadores. Cu/ZSM-5 apresentou-se também muito ativo para a redução catalítica seletiva de NO_x em condições oxidantes em presença de hidrocarbonetos. Mas, segundo Li e Armor² quando se utiliza metano como hidrocarboneto redutor, em presença de oxigênio, o catalisador Cu/ZSM-5 perde grande parte de sua eficiência, levando os pesquisadores a buscar outras alternativas.

Recentemente, foram iniciados estudos em catalisadores de paládio para a redução de óxido de nitrogênio com metano^{3,5}. Nishizaka e Misono³ observaram que Pd suportado através de troca iônica em zeólitas HZSM-5 apresenta alta atividade e seletividade na redução de NO por metano em presença de excesso de oxigênio. Loughran e Resasco^{4,5} estudando catalisadores Pd/ZSM-5 preparados por impregnação seca verificaram que o comportamento do catalisador é ligado a sua característica bifuncional, devido a presença de dois tipos de sítios ativos no mesmo catalisador.

O catalisador Pd/ZSM-5 ainda foi pouco caracterizado, principalmente no que se refere ao estudo da influência do método de preparo no estado do Pd. Neste trabalho, o emprego de acetato de paládio como precursor para a preparação de catalisadores Pd/ZSM-5 por troca iônica foi investigado. Para isso, catalisadores de paládio suportados em zeólita ZSM-5, foram preparados e caracterizados por medidas de Absorção Atômica, Quimissorção de CO e H_2 , Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), Redução a Temperatura Programada (TPR) e Difração de Raios X (DRX). Além disso, este sistema foi testado na reação modelo de oxidação do metanol. Com o uso de álcoois em combustíveis, aumentou o interesse no estudo da oxidação de álcoois, principalmente para obtenção de produtos de combustão total sendo que catalisadores a base de paládio são reconhecidamente muito ativos em processos de oxidação^{5,6}.

EXPERIMENTAL

Preparo dos Catalisadores:

Os catalisadores Pd/ZSM-5 foram preparados através do método de troca iônica com sal precursor de acetato de paládio (II) 0,05 M $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pd}$ (SIGMA CHEMICAL), utilizando como suporte zeólita HZSM-5 DEGUSSA com SAR molar de 26,4, de cristalinidade igual a 95% e com a seguinte composição química: $\text{SiO}_2 = 93,8\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,04\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 0,05\%$. A zeólita foi previamente calcinada em mufla a 673 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min, por 4 horas. Após a troca, as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura dos catalisadores.

catalisador	temperatura de tratamento (K)
Pd100	373
Pd500	773

Caracterização:

Os teores de cobre dos catalisadores preparados foram determinados em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo 1200B.

As análises de difração de raios X foram realizadas em aparelho de difração de raios X marca JEOL, modelo 8030, acoplado a microcomputador NEC equipado com programa de aquisição de dados JEOL. Operou-se com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 KV, 40 mA), e utilizou-se um monocromador de grafite no feixe difratado. O intervalo angular estudado foi $2,0 < 2\theta < 70,0^\circ$, com incrementos de $0,02^\circ$, utilizando um tempo de contagem de um segundo por passo.

As análises de TPR foram obtidas em aparelhagem convencional, utilizando detector de condutividade térmica. Amostras contendo cerca de 10 mg de fase ativa foram submetidas a secagem com fluxo de argônio a 393 K por 30 min. As reduções foram efetuadas da temperatura ambiente até 773 K, a uma taxa de 10 K/min, empregando 30 ml/min de uma mistura de 1,7% de hidrogênio em argônio. O aquecimento só tinha início com a estabilização da linha de base após a completa redução do paládio a temperatura ambiente.

As análises de quimissorção de CO e H_2 nas amostras de Pd/ZSM-5 foram realizadas em equipamento ASAP 2000, onde cerca de 500 mg de amostra, foram reduzidos nas mesmas condições das análises de TPR. As amostras permaneciam na temperatura final de redução por 30 minutos e no final deste tempo eram submetidas a vácuo por 1 hora. As amostras eram esfriadas até 343 K e submetidas a atmosfera de H_2 em pressões que variaram de 20 a 500 mmHg, com as quais foram construídas as curvas isotermas de quimissorção de H_2 total e reversível. A seguir a amostra era novamente tratada a vácuo por 1 hora a 773 K e esfriada a temperatura ambiente para dar início a análise de quimissorção de CO a pressões variando de 100 a 450 mmHg.

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1257, utilizando radiação de Mg $\text{K}\alpha$ (1253,6 eV) como fonte de excitação, com tubo operando a 15 KV/200 W. A energia cinética dos fotoelétrons foi medida em analisador hemisférico, a uma energia de passagem de 46,95 eV/passo. O vácuo na câmara do espectrômetro foi de aproximadamente 10^{-9} Torr, e a correção de carga foi obtida tomando como referência a linha de C 1s em 284,6 eV.

Avaliação Catalítica:

Aproximadamente 6 mg de cada catalisador foram testados em microreator a pressão atmosférica. Os catalisadores eram diluídos em 300 mg de pó de sílica para garantir a uniformidade da temperatura do leito durante a reação. O metanol (Pro Analysis) foi alimentado através de saturador a temperatura ambiente com a passagem de mistura de 5% oxigênio em nitrogênio, como gás de arraste.

Os catalisadores sofreram pré aquecimento em fluxo de ar numa vazão de 100 ml/min a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, até a temperatura de reação, onde permaneciam por 1 h, quando se iniciava a passagem do reagente pelo leito catalítico numa vazão de 100 ml/min.

Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa, com detector de condutividade térmica CHROMPACK, modelo CP9001, equipado com coluna de PORAPACK N de 3 m de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro, utilizando hidrogênio como gás de arraste.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

O cálculo do nível de troca em zeólitas, se baseia no fato de que um átomo de divalente compense a carga negativa de dois átomos de alumínio^{7,8}, fazendo que para uma troca completa a relação Me^{2+}/Al seja igual a 0,5. As análises de Absorção Atômica mostraram um teor de 4,75% em peso de paládio no catalisador Pd/ZSM-5, que significa uma relação atômica $Pd/Al = 0,395$, ou nível de troca de aproximadamente 80% em paládio (II).

A textura dos catalisadores foi estudada através da medida da área específica e da distribuição de volume e diâmetros de poros. Os valores encontrados estão relacionados na tabela 2 e mostram que a adição dos metais não alterou a estrutura da zeólita, pois os valores de volume e de diâmetro de poros praticamente não se alteraram.

Tabela 2 - Resultados de área e porosidade na zeólita pura antes e após a troca iônica com paládio.

catalisador	área BET (m ² /g)	vol. de poros (BJH) (cm ³ /g)	vol. microporos (t-plot) (cm ³ /g)
ZSM-5	371	0.19	0.12
Pd500	335	0.18	0.11

Os difratogramas de raios X dos catalisadores estudados estão apresentados na Figura 1, e mostram que a introdução de paládio não afetou a estrutura da zeólita (conforme já verificado anteriormente por BET), houve, apenas um decréscimo esperado na intensidade de todos os picos, devido a absorção mais intensa causada pela presença do paládio. Este decréscimo de intensidade não está ligado a perda de cristalinidade pois quando a cristalinidade cai, a intensidade não decresce por igual como ocorreu aqui, e sim diminui mais para os picos acima de $2\theta = 40^\circ$, e também a presença de material amorfo (SiO_2 e/ou Al_2O_3) causaria o aparecimento de uma curvatura na linha de base entre os ângulos de Bragg (2θ) 10 e 40° .

O difratograma de raios X de Pd500 apresentou pico a $2\theta = 33,76^\circ$, com distância interplanar $d = 2,653$, mostrando que houve a formação de uma fase de PdO cristalina. Através da equação de Scherrer, foi estimado o tamanho dos cristallitos de PdO em aproximadamente 80Å. Este valor indica a formação de aglomerados de PdO tridimensional de tamanho bem maior que os poros da ZSM-5. Como foi verificado que a estrutura da zeólita não apresentou alteração quando da introdução do paládio, estes aglomerados só podem estar localizados na superfície externa da zeólita.

As medidas de XPS mostraram que a relação atômica superficial Pd/Al em todas as amostras Pd/ZSM-5 foi de 2,7, esta relação é muito maior que a relação atômica global Pd/Al que foi de 0,395. Este fato indica um enriquecimento de Pd na superfície da zeólita com a formação de grandes partículas de paládio, concordando com os dados de DRX. Os espectros dos catalisadores Pd100 e Pd500 mostram o mesmo perfil, com energia de ligação para a banda Pd 2p se assemelhando ao do PdO. Logo podemos afirmar o paládio está presente no catalisador Pd/ZSM-5 no estado de oxidação 2+.

As análises de redução à temperatura programada (TPR), Figura 2, mostraram que a redução do paládio ocorreu totalmente a temperatura ambiente. Esta facilidade de redução é característica de partículas grandes de paládio indicando que o mesmo está mal disperso na superfície da zeólita⁹. Este dado confirma as observações feitas por DRX de que após a troca iônica houve migração das partículas de paládio para a superfície externa do catalisador.

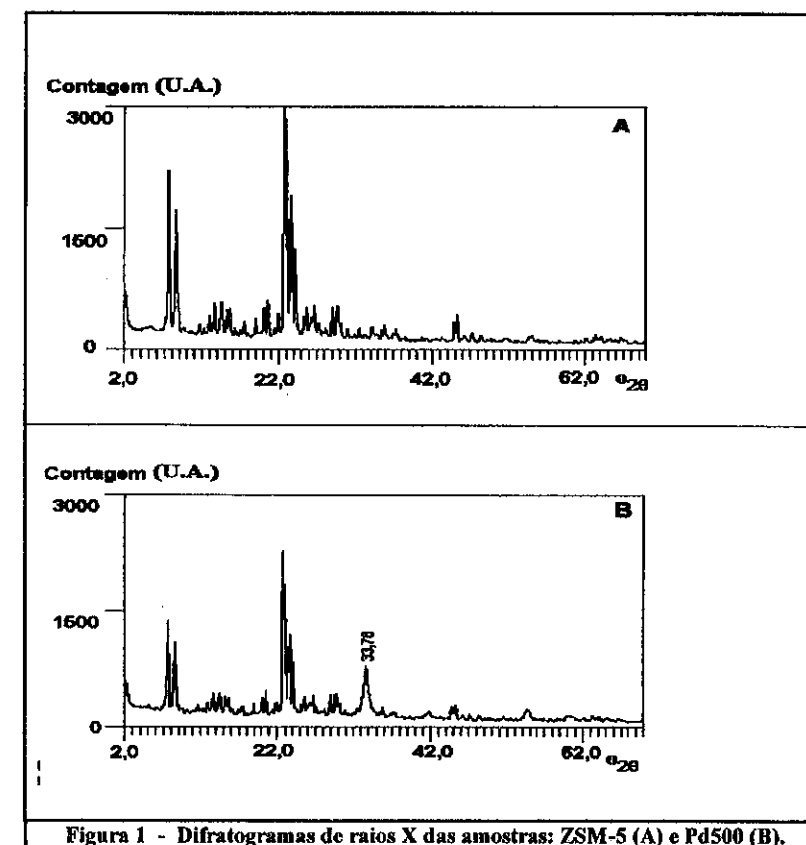


Figura 1 - Difratogramas de raios X das amostras: ZSM-5 (A) e Pd500 (B).

O grau de redução do paládio, calculado a partir do consumo de hidrogênio, descontando a formação de hidreto de paládio que desorve a 360 K, foi de aproximadamente 200 %. Este fenômeno de excesso no consumo de H_2 foi também observado em estudos de catalisadores Pt/X ¹¹. Até o momento não temos elementos para explicar porque ocorre este excesso de consumo. Uma hipótese seria a formação de alguma espécie de hidreto que não desorve a temperaturas inferiores a 773 K. Outra possibilidade seria a ocorrência de "spillover" para as hidroxilas da ZSM-5, analogamente ao que já foi proposto anteriormente para zeólitas trocadas com platina¹².

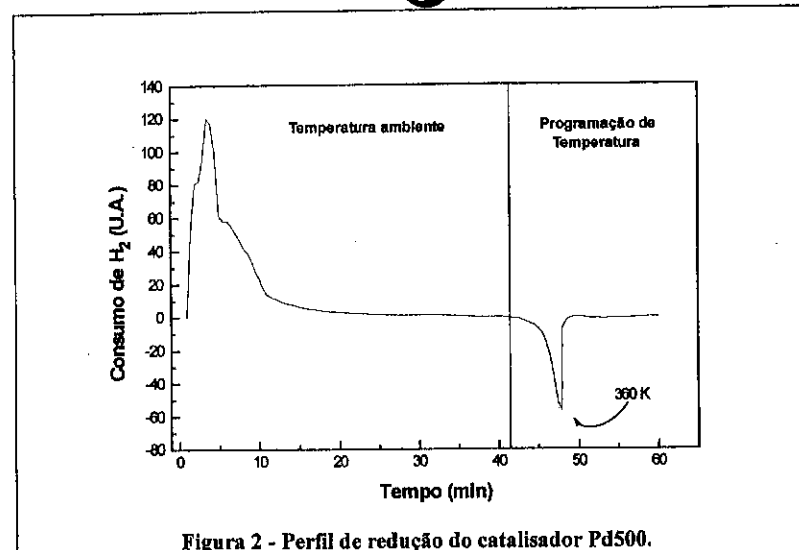


Figura 2 - Perfil de redução do catalisador Pd500.

Tabela 3 - Quimissorção de hidrogênio e monóxido de carbono em Pd/ZSM-5.

Catalisador	Consumo de H ₂ *		Consumo de CO*	
	μmol/g _{cat}	H/Pd	μmol/g _{cat}	CO/Pd
Pd100	29,6	0,121	45,8	0,089
Pd500	12,8	0,050	27,8	0,054

* adsorção irreversível.

Pode-se notar que a dispersão diminuiu com o aumento da temperatura de pré-tratamento do catalisador. Este fato está de acordo com as observações de Sachtler e col.¹⁰ em estudo de catalisadores de paládio e platina suportada em zeólita Y. Mas mesmo para temperatura de tratamento baixa (373 K) o paládio apresentou dispersão bem menor do que a esperada para catalisadores preparados por troca-iônica. Este fato poderia ter sido provocado pelo alto teor de paládio trocado (~5%), possibilitando assim a formação de aglomerados de Pd com migração dos mesmos para a superfície, conforme já verificado para Pd/Y¹⁰. Entretanto, em trabalho anterior¹³, estudando catalisadores Cu/ZSM-5 obtivemos uma alta dispersão do cobre mesmo para um teor relativamente alto de 3,73% em peso, correspondente a um nível de troca da zeólita de aproximadamente 100%. Neste caso, foi também utilizada solução de acetato como precursor. Os resultados de XPS e DRX mostraram a formação de PdO na superfície da zeólita. A preparação por troca iônica deveria ter levado à formação de íons Pd²⁺ bem dispersos como íons de compensação das cargas negativas dos íons alumínio da rede cristalina da zeólita. Assim, a formação de PdO foi provavelmente causada por um impedimento à troca iônica com depósito do precursor na superfície do suporte, com consequente decomposição do acetato durante a etapa de secagem e calcinação.

Avaliação Catalítica

A análise dos produtos da reação, através de padrões cromatográficos, indicou a presença de CO₂, água, ácido fórmico e metanol não reagido. A evolução da conversão do metanol com a temperatura (Figura 3), mostra que os catalisadores de paládio apresentaram comportamento semelhantes e são muito mais ativos do que o catalisador ZSM-5, atingindo conversões de até 70% a 450 K, temperatura no qual a conversão do metanol sobre ZSM-5 está em torno de 4%. Além disso, utilizando a zeólita pura a conversão parece atingir um patamar com máximo em torno de 30%, mesmo a temperaturas superiores a 540 K.

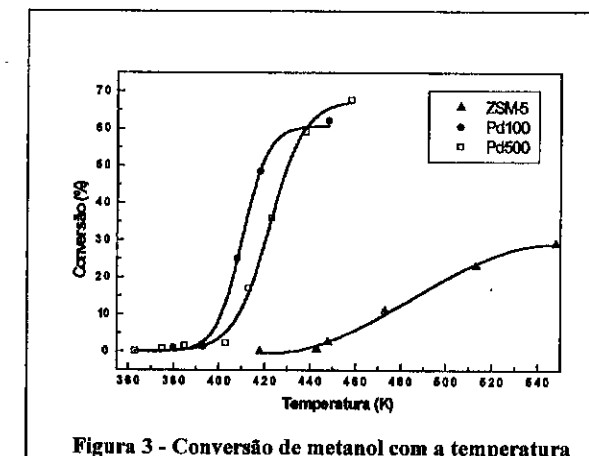


Figura 3 - Conversão de metanol com a temperatura

A seletividade dos produtos em 5% de conversão é mostrado na Figuras 4. Catalisadores Pd/ZSM-5 apresentam seletividade total para CO₂ contra apenas 10% para ZSM-5, o qual é 90% seletivo para ácido fórmico. Os resultados indicam que o paládio apresenta efeito catalítico efetivo a produtos de oxidação total.

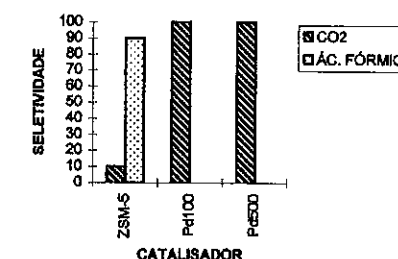


Figura 4 - Seletividade na oxidação do metanol a 5% de conversão.

CONCLUSÕES

As medidas de absorção atômica permitiram calcular um nível de troca em relação a Pd^{2+} de 80%, mas devido a migração do paládio durante os tratamentos térmicos estes estão presentes sob a forma de grandes aglomerados na superfície do catalisador, evidenciado por técnicas de DRX e XPS. Medidas de quimissorção de CO mostraram a baixa dispersão do paládio devido a sinterização durante aquecimento da amostra. Resultados de XPS mostraram que a composição superficial é diferente da composição global encontrada por absorção atômica, indicando que há enriquecimento preferencial de Pd na superfície. Além disso, foi evidenciado que o paládio se encontra sob a forma de PdO. Na reação de oxidação do metanol, a atividade e distribuição de produtos não foi função do pré-tratamento dos catalisadores, com os catalisadores de paládio apresentando uma maior atividade e uma seletividade de 100% para os produtos de oxidação total, quando comparado ao catalisador ZSM-5, o qual apresentou conversões de no máximo 30% e seletividade de 90 % para ácido fórmico.

REFERÊNCIAS

- 1) Iwamoto, M., Yokoo, S., Sakai, K. e Kagawa, S., *J Chem. Soc., Faraday Trans., 1*, **77**(1981) 1629-1638.
- 2) Li Y. e Armor, J.N., *Appl. Cat. B*, **1**(1992)131.
- 3) Nishizaka, Y., e Misono, M., *Chem. Lett.*, (1993)1295.
- 4) Loughran, C.J. e Resasco, D.E., *Appl. Cat. B, Env.*(1995)531.
- 5) Loughran, C.J. e Resasco, D.E., *Appl. Cat. A, Gen.*(1996)203.
- 6) Mallat, T., e Baiker, A., *Appl. Cat. A, Gen.*(1991)59.
- 7) Li, Y e Hall, W.K., *J. Cat.*, **129** (1991)202.
- 8) Iwamoto, M., Mizuno, N. e Yahiro, H., *Proc. 10th Int. Cong. Cat.*, (1992), Budapest, Hungary p1285.
- 9) Kharas, K.C.C., Robota, H.J. e Liu, D.J., *Appl. Cat. B: Env.*, **2**(1993)225.
- 10) Sachtler, W.M.H. e Zhang, Z., *Adv. Cat.*39(1993)129.
- 11) Lacerda, L.M., *Tese de Mestrado - COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro* 1996.
- 12) Miller, J.T., Meyers, B L., Modica, F. S., Lane, G.S., Vaarkamp, M. e Koningsberger, D. C., *J. Catal.*, **143** (1993) 395.
- 13) Amorim de Carvalho, M.C., *Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro*, 1996.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Caracterização do Sistema Bimetálico Cu-Co/SiO₂ - Modelagem das Intensidades de XPS

- Deborah Vargas Cesar¹
- Carlos André Pérez¹
- Martin Schmal²
- Vera M. Martins Salim¹

RESUMO

Diferentes precursores óxidos Cu-Co/SiO₂ contendo teores metálicos entre 10-70% foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) em função do deslocamento químico e intensidades relativas do Cu, Co e Si com a proposição de um modelo matemático. Verificou-se que o Co favorece a dispersão do Cu em todos os precursores óxidos analisados e que o modelo proposto descreve de maneira satisfatória o sistema estudado.

ABSTRACT

A serie of oxide precursor Cu-Co/SiO₂ with different metal loadings (10-70%) were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); the chemical shift and the peak relative intensities of Cu, Co and Si were obtained, further a mathematical model were proposed. The results demonstred that the cobalt improves the copper dispersion and the proposed model described the evaluated system accurately.

1. INTRODUÇÃO

A desidrogenação catalítica do cicloexanol a cicloexanona é um processo industrial amplamente estudado devido à sua aplicabilidade na fabricação do Nylon-6 a partir da caprolactama.

Diversas restrições apresentadas pelos processos industriais convencionais conduzem a estudos na linha de preparação de catalisadores mais seletivos e estáveis^{1,3}.

Em trabalhos anteriores demonstramos que em condições específicas, a adição de Co à catalisadores Cu/SiO₂ favorece o desempenho catalítico conferindo maior estabilidade e menor produção de fenol. Entre os diversos sistemas estudados (35%Cu/SiO₂, 35%Co/SiO₂, 5%Cu-5%Co/SiO₂, 15%Cu-15%Co/SiO₂, 35%Cu-35%Co/SiO₂) verificamos que apenas o catalisador 15%Cu-15Co/SiO₂ apresentava este comportamento⁴. Estudos posteriores identificaram diferenças nas fases presentes nos precursores óxidos e catalisadores avaliados. Análises de DRX demonstraram que apenas o precursor óxido 15%Cu-15Co/SiO₂ era formado por um óxido misto de estrutura espinélica, de fórmula geral (Cu,Co)₃O₄, enquanto nos demais casos os óxidos de Cu e Co apresentavam-se como fases segregadas (CuO e Co₃O₄)⁵. Igualmente, após a etapa de redução apenas o catalisador 15%Cu-15Co/SiO₂ apresentou-se na forma de uma liga Cu-Co, justificando o comportamento diferenciado observado anteriormente⁴.

¹ NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

² NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e EQ/UFRJ

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) tem-se mostrado uma ferramenta importante na avaliação de sistemas bimetalicos, tanto para a determinação do estado químico e composição superficial^{6,7} como na investigação da natureza da interação metal-metal⁸, sendo portanto uma técnica apropriada para a confirmação dos resultados de caracterização apresentados. A elaboração de modelos teóricos conforme trabalhos recentemente reportados na literatura, possibilita um maior grau de conhecimento do sistema permitindo que a distribuição e composição das espécies químicas superficiais e grau de cobertura do suporte possam ser determinados a partir das medidas de intensidades de correntes fotoeletrônicas das regiões correspondentes às espécies superficiais presentes no catalisador^{9,10}. A equação usada para este cálculo é

$$I_{ij} = KT(KE)L_{ij}(\gamma)\sigma_{ij} \int_{z=0}^{\infty} n_i(z) \exp[-z/(\lambda \cos \theta)] dz \quad (1)$$

onde:

K é uma constante instrumental que depende da intensidade e angulo incidente da fonte de R-X

$T_{(KE)}$ é a probabilidade de transmissão do analisador de XPS

$L_{ij}(\gamma)$ é o fator de assimetria angular do orbital j do elemento i

σ_{ij} é a seção transversal de choque de fotoionização do orbital j do elemento i

$n_i(z)$ é a concentração atômica do elemento i a uma profundidade z abaixo da superfície (expressa em átomos de i/cm^2)

λ é o livre caminho médio do fotoelêtron do orbital j do elemento i , função da energia cinética do fotoelêtron emitido e do material

θ é o ângulo entre o eixo analisador e a normal à superfície analisada

z distância percorrida pelos elétrons

A equação (1) é aplicada no cálculo das intensidades de XPS a partir da área A em uma amostra plana, do orbital j do elemento i . No entanto, esta pode sofrer algumas alterações conforme os modelos elaborados para os diferentes catalisadores suportados - modelo das superfícies planas, partículas esféricas ou de forma aleatória e modelo de camadas ou conchas - analisados recentemente por Frydman⁹.

O presente trabalho apresenta um estudo da superfície de diferentes precursores catalíticos formados pelo sistema Cu-Co/SiO₂. A proposição de um modelo matemático foi realizada com o objetivo de aprofundar o conhecimento das características físico-químicas destes sistemas.

2. EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores. Os catalisadores foram preparados por coprecipitação-deposição a partir de soluções dos nitratos de Cu e Co e K₂CO₃ como agente precipitante, à uma temperatura de 343K sem digestão sobre um suporte macroporoso - Celite-535/Manville (2.9m²/g). Os diferentes precursores bimetalicos foram obtidos pela variação do teor nominal de Cu e Co (5-35%), mantendo-se a proporção mássica de 1 : 1. Após a etapa de secagem a 373K/15h, os precursores foram calcinados a 673K/7h.

Caracterização. Os teores de Cu e Co foram determinados por absorção atômica após dissolução dos precursores calcinados em HF e HNO₃. A identificação das fases presentes nos precursores foi realizada por DRX utilizando um difratômetro modelo HZG 4 (Freiberg Präzisionsmechanik), radiação CuK α (V=40KV, I=25mA) com monocromador de grafite no feixe secundário e aquisição de dados passo a passo (0.05°) no intervalo 10° ≤ 2θ ≤ 80°, tempo de contagem=2s. Para a caracterização e quantificação das fases identificadas foi utilizado o método de Rietveld¹¹.

As análises de XPS foram realizadas num equipamento Perkin-Elmer 1257 com um anôdo de Mg a 200W (hν=1253.6 eV). Os espectros foram analisados em termos das intensidades relativas e deslocamento químico do Co, Cu e Si. O efeito de carga foi corrigido usando o pico do C_{1s}, com energia de ligação (E_b) fixada em 284,6 eV. Para a medida das intensidades foram usados os picos do Cu_{2p} e Co_{2p}, visto que estes picos apresentam valores para energia cinética (E_c) semelhantes ao valor de E_c do Si_{2s} (tabela-4) e portanto, a profundidade de análise é aproximadamente a mesma. O cálculo das razões atômicas Cu/Si, Co/Si e Cu/Co foi realizado através da determinação das áreas dos picos Cu_{2p}, Co_{2p} e Si_{2s} após a subtração do fundo inelástico (background) de acordo com Shirley¹² e correção das intensidades pelos respectivos fatores de sensibilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades dos diferentes precursores estudados são apresentadas na tabela-1, onde os resultados da caracterização por DRX mostram a existência de fases bem distintas e com estruturas características para os precursores mono- e bimetalicos, com exceção do precursor 5Cu-5Co onde os picos de baixa intensidade dificultaram a quantificação das fases.

Tabela 1: Resultados obtidos das análises de DRX

Precursor	Teor metálico (%)	S _{BET} (m ² /g)	Fases Identificadas	% das Fases
35Cu	38% Cu	7.0	Tenorita	41.1% CuO
			Cristobalita	58.9% SiO ₂
35Co	36.8% Co	23.9	Espinélio	52.5% Co ₃ O ₄
			Cristobalita	47.5% SiO ₂
5Cu-5Co	4.2% Cu 6.35% Co	13.6	-	-
15Cu-15Co	17.5% Cu 20.7% Co	30.96	Espinélio	33.8% [Cu,Co] ₃ O ₄
			Tenorita	8.7% CuO
			Cristobalita	57.5% SiO ₂
35Cu-35Co	37.9% Cu 36.8% Co	34.94	Espinélio	40.83% Co ₃ O ₄
			Tenorita	39.9% CuO
			Cristobalita	19.2% SiO ₂
Suporte (SiO ₂)	-	2.9	Cristobalita	-

A análise dos resultados de XPS para os precursores óxidos foram realizadas com o objetivo de definir o estado químico das fases e avaliar a existência de interação entre Cu e Co. Os perfis das regiões do Co_{2p} e Cu_{2p} das amostras estudadas são apresentados nas figuras 1 e 2, respectivamente. Os espectros do Co_{2p} apresentaram o pico principal com $E_L = 779.4 \text{ eV}$ e picos satélites de baixa intensidade; enquanto o valor observado para o desdobramento spin-órbita foi de 15.2 eV . Tais resultados são característicos da fase Co_3O_4 e portanto indicam a presença desta fase na superfície dos precursores óxidos mono e bimetalicos¹³. Em relação ao Cu as análises na região do Cu_{2p} mostraram os picos principais com $E_L(2p_{1/2}) = 953.1 \text{ eV}$ e $E_L(2p_{3/2}) = 933.0 \text{ eV}$ acompanhados de picos satélites. Estas observações revelam a presença de espécies Cu^{2+} na superfície de todas as amostras. Além disso, a região do espectro característica de Si^{4+} para o precursor 35Cu indicou a presença de Si^{4+} ($E_L = 154.1 \text{ eV}$) em sua superfície de forma significativa apenas para este precursor.

Os dados obtidos para a identificação das espécies superficiais mostram uma homogeneidade das fases em relação à suas estruturas mássicas; resultado consistente com as características do sistema estudado, sílica com baixa área específica total e elevados teores metálicos.

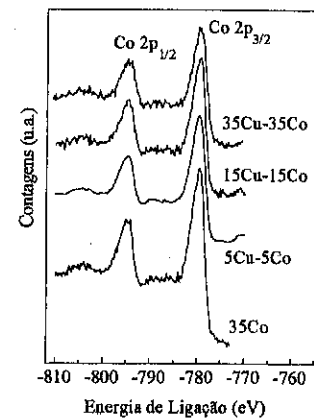


Figura 1: Espectros das regiões do Co_{2p} dos precursores

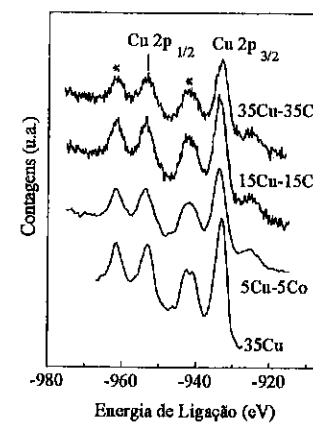


Figura 2: Espectros das regiões do Cu_{2p} dos precursores (*- satélite)

Para melhor interpretar os dados de XPS e obter maiores informações a respeito do sistema estudado, foram avaliadas inicialmente as razões atômicas Cu/Co obtidas a partir dos valores de absorção atômica e XPS (Tabela 2).

Tabela 2: Relações atômicas obtidas para os precursores óxidos estudados

precursor	composição (A.A.) [*]			razão atômica (A.A.) [*]			razão atômica (XPS)		
	%Cu	%Co	%Si	Co/Si	Cu/Si	Cu/Co	Co/Si	Cu/Si	Cu/Co
35Co	-	36.8	-	0.6	-	-	14.3	-	-
35Cu	38	-	-	-	0.6	-	-	1.1	-
5Cu/5Co	4.2	6.4	40.1	0.15	0.1	0.66	1.02	0.63	0.6
15Cu/15Co	17.5	20.7	23.4	0.88	0.74	0.84	2.05	2.22	1.08
35Cu/35Co	37.9	36.8	11.5	3.2	3.39	1.05	3.29	2.53	0.77

A.A.= absorção atômica

Os resultados da tabela 2 demonstram que no precursor monometálico 35Co ocorreu um significativo enriquecimento da superfície pelo metal, no entanto o mesmo comportamento não foi observado no precursor 35Cu. O aumento da razão Cu/Si superficial nos precursores bimetalicos mostra um aumento da dispersão do Cu, sugerindo que a adição de Co é responsável por tal comportamento.

A partir destas constatações foi aplicado um formalismo matemático para modelar a estrutura superficial destes sistemas.

A adequação do modelo matemático exige que as características texturais do suporte sejam a base para o desenvolvimento do modelo. A sílica utilizada é uma terra diatomácea com morfologia característica analisada anteriormente por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)¹⁴. Sua estrutura sugere um modelo de cilindros recobertos parcial ou integralmente pela fase de óxido metálico, representado na figura-3.

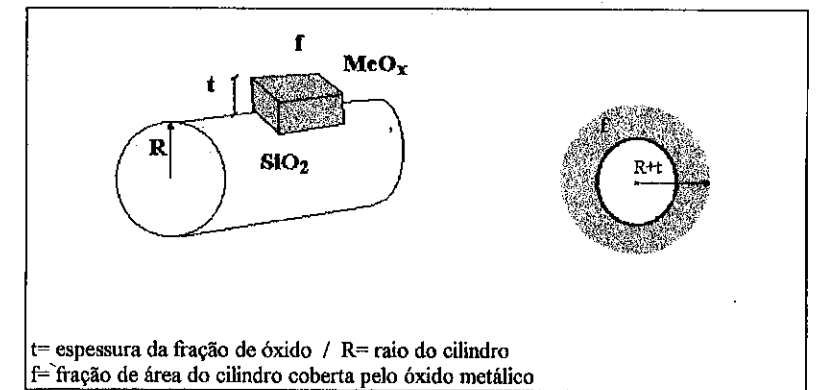


Figura 3: Modelo de cilindros proposto para o sistema em estudo

Portanto, definida a geometria e parâmetros do sistema aplica-se o formalismo matemático que tem como ponto de partida a equação (1). As intensidades podem ser modeladas considerando-se a emissão de elétrons a partir de um ponto (r, θ) e percorrendo uma distância z dentro do cilindro. O cálculo das intensidades de XPS é realizado a partir da integração sobre o volume do cilindro. Para a fase óxido será:

$$I_{ij} = K.T.L_{ij}.f.\sigma_{ij} \int_0^{2\pi R+t} \int_0^R n_{ij}.e^{(-z/\lambda)} r dr d\theta \quad (2)$$

sendo:

$$z = z(r, \theta) = \sqrt{(R)^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta \quad (3)$$

O cálculo da fração coberta da sílica é dado por:

$$I_{ij} = K.T.L_{ij}.f.\sigma_{ij} \int_0^{2\pi R} \int_0^R n_{ij}.e^{(-z_2/\lambda)} r dr d\theta \quad (4)$$

sendo:

$$z_2 = z_2(r, \theta) = \sqrt{(R+t)^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta \quad (5)$$

E para a fração descoberta da sílica:

$$I_{ij} = (1-f) \cdot \left\{ K.T.L_{ij}.\sigma_{ij} \int_0^{2\pi R} \int_0^R n_{ij}.e^{(-z/\lambda)} r dr d\theta \right\} \quad (6)$$

sendo:

$$z = z(r, \theta) = \sqrt{(R)^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta \quad (7)$$

Os resultados obtidos para a modelagem do sistema Cu-Co e parâmetros de XPS encontram-se na tabela 3 e 4, respectivamente, onde as razões de intensidades teóricas e experimentais são comparadas. Os valores obtidos demonstram a adequação do modelo utilizado.

A fase óxido é descrita pela fração de área recoberta do suporte (f) e sua espessura (t). Para o precursor monometálico 35Co o modelo sugere que ocorreu um recobrimento praticamente completo do suporte por pequenas partículas de Co₃O₄; enquanto no 35Cu houve um recobrimento parcial do suporte por partículas grandes de CuO. Estes resultados são bastante consistentes com os dados de área específica total (tabela 1) e d_p obtido por TEM (d_p CuO= 100nm e d_p Co₃O₄= 34nm).

Os valores de f e t calculados para os sistemas bimetalícos são coerentes, uma vez que o aumento do teor metálico é acompanhado do crescimento do grau de cobertura e da espessura da fração óxido. O crescimento no valor de f quando se compara o precursor 35Cu com o 35Cu-35Co aponta para um aumento na dispersão do Cu confirmando os resultados experimentais (tabela 2).

No 15Cu-15Co os valores iguais de f para as partículas de Cu e Co indicam semelhança na dispersão dos metais. O valor médio da espessura da fase (t_m= 58.5nm) é coincidente com o tamanho de partícula (d_p= 56.4nm) obtido por TEM¹⁴. Tal comportamento não é tão evidente para o 5Cu-5Co pois, embora os valores de t sejam iguais as diferenças nos valores de f indicam um enriquecimento superficial do Co, resultado evidenciado no menor valor de razão atômica (tabela 2). No precursor

35Cu-35Co esta diferença é mais acentuada; mostrando ainda, a formação de grandes partículas de Cu e de Co.

Tabela 3: Resultados da modelagem

precursor	razões de intensidades de XPS			f (%)		t (nm)	
	I _{Co 3p} /I _{Si 2s}	I _{Co 3p} /I _{Si 2s}	I _{Cu 3p} /I _{Co 3p}	Cu	Co	Cu	Co
35Cu	3.0 (3.03)*	-	-	23.8	-	103	-
35Co	-	27 (26.6)	-	-	79	-	36
5Cu-5Co	1.6 (1.6)	1.9 (1.9)	0.83 (0.83)	11	22	21	22
15Cu-15Co	5.5 (5.5)	3.8 (3.8)	1.5 (1.5)	27	25	52	65
35Cu-35Co	6.1 (6.1)	6.4 (6.37)	0.95(0.95)	27	35	217	176

* resultados experimentais entre parênteses

Tabela 4: Parâmetros de XPS

pico para quantificação	E _L (eV)	E _C (eV)	λ (nm)*	σ**
Cu _{3p}	76	1177.6	2.55	2.279
Co _{3p}	60	1193.6	2.39	1.806
Si _{2s}	153	1100.6	2.73	0.855

* λ= livre caminho médio¹⁵

** σ= seção de choque¹⁶

A concordância entre os valores das razões de intensidades experimentais e teóricas e a coincidência entre o tamanho de partícula calculado e obtido por microscopia eletrônica mostram a adequação do modelo para descrição do sistema Cu-Co/SiO₂.

4. CONCLUSÕES

A caracterização do sistema Cu-Co/SiO₂ por XPS e a modelagem de intensidades possibilitou:

- a descrição de um sistema bimetalíco com baixa dispersão;
- a identificação das espécies presentes na superfície dos precursores óxidos estudados, demonstrando uma homogeneidade superficial e mássica;
- constatar que a presença de Co favorece o aumento da dispersão do Cu.

Finalmente, o modelo proposto permitiu o cálculo das dimensões de partículas para os precursores estudados; resultado promissor frente à dificuldade de determinação da área metálica para estes sistemas.

5. REFERÊNCIAS

- [1]-J.Lee and C.C-Wang, *Hydrocarbon Process*, **71**, 67 (1992)
- [2]-W.S.Chen, M.D.Lee and J.F.Lee, *Appl.Cat.*, **83**, 201 (1992)
- [3]-H.-F.Chang and M.A.Saleque, *Appl.Cat.*, **103**, 233 (1993)
- [4]-D.Vargas Cesar, C.A.Pérez, M.Schmal e V.M.M. Salim, *Anais do 8º Sem.Bras.Catálise*, Nova Friburgo, setembro 1995, Rio de Janeiro
- [5]-D.Vargas Cesar, C.A.Pérez, M.Schmal e V.M.M. Salim, *Anais do XV Congr.Iberoamericano de Catal.*, Córdoba, setembro-1996, Argentina
- [6]-P.Porta, R.Dragone, G.Fierro, M.Inversi, M.Lo Jacono, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **88**, 311-319 (1992)
- [7]-G.Fierro, R.Dragone, G.Moretti, P.Porta, *Surf. Interf. Analysis*, **19**, 565-571 (1992)
- [8]-N.Mouaddib, V.Perrichon, G.A.Martin, *Appl. Catal.*, **118**, 63-72 (1994)
- [9]-A.Frydman, D.G.Castner, M.Schmal and C.T.Campbell, *J.Catal.*, **157**, 133-144 (1995)
- [10]-N.S.Resende, C.A.Pérez, M.Schmal e J.G. Eon, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, setembro-1996, Brasil
- [11]-H.M.Rietveld, *J.Appl.Crystal.*, **65**, 65 (1969)
- [12]-D.A.Shirley, *Phys.Rev.*, **B5**, 4072 (1972)
- [13]-C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, december, 1979.
- [14]-D.Vargas Cesar, Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro (1995)
- [15]-M.P.Seah & W.A.Dench, *Surf. Interf. Analysis*, **1** (1) 2 (1979)
- [16]-J.H.Scofield, *J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **8**, 129 (1976)

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Transformação de Etanol sobre Catalisadores de Três-Vias: O papel do Suporte

Altair MARQUES DA SILVA¹

Patrice MARECOT²

Jacques BARBIER²

RESUMO

O desempenho de catalisadores monometálicos de platina suportados sobre γ -Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, La₂O₃ e γ -Al₂O₃ modificada por CeO₂ e La₂O₃ na oxidação do etanol foi estudada neste trabalho. Nosso propósito é mostrar os efeitos do envelhecimento térmico e da natureza do suporte sobre a atividade e seletividade na eliminação de aldeídos e álcool não queimados dos gases de exaustão de veículos a álcool. Os resultados mostram que grandes partículas de platina originadas do envelhecimento térmico podem ser os principais responsáveis do aumento da produção de acetaldeído no caso de catalisadores três-vias clássicos (Pt/Rh, 5/1). A atividade de todos os catalisadores estudados não foi muito influenciada pela natureza do suporte. Mas, no caso do catalisador Pt/Al₂O₃-La₂O₃ a produção de acetaldeído diminuiu e não foi modificada pelo tratamento térmico. Todos os outros catalisadores a produção de acetaldeído aumentou após o tratamento térmico.

ABSTRACT

The performance of monometallic platinum catalysts supported over γ -Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, La₂O₃ and modified γ -Al₂O₃ by CeO₂ and La₂O₃ in ethanol oxidation was studied in this work. Our purpose is to show the effects of thermal aging and support nature over the catalysts activity and selectivity for aldehyde and unburned ethanol elimination from exhaust ethanol-fueled vehicles. The results show that the large platinum particles originated from the aging thermal would be mainly responsible for acetaldehyde increase production from three-way classic catalysts (Pt/Rh, 5/1). The activity of the all catalysts studied is not very influenced by the nature of the support. But in the case of Pt/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts the acetaldehyde production decrease and is not modified by thermal aging treatment. All the other catalysts the acetaldehyde production increase sharply after the aging thermal treatment.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas uma série de restrições às emissões de gases poluentes por veículos automotores foram impostas. A introdução de compostos oxigenados (MTBE, ETBE, álcoois entre outros) como aditivos à gasolina e, em alguns casos, como combustível de substituição à gasolina foram sugeridas para atingir-se tais normas. Oxigenados na gasolina tem por objetivo reduzir as emissões de poluentes mantendo um alto número de octanagem. Entretanto, aldeídos e álcoois não queimados são os principais poluentes que diferenciam às

¹ Universidade Federal de Alagoas, Deptº de Engª Química

² Université de Poitiers UFR Sciences - LACCO-URA

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência do envelhecimento térmico

Neste estudo nos verificaremos o efeito do aumento progressivo do tamanho das partículas de platina por oxidação em presença de uma mistura padrão (1 % O₂, 10 % H₂O, 10 % CO₂, N₂) em um domínio de temperatura crescente de 500°C à 900°C.

O catalisador de base foi preparado por impregnação de 1% platina sobre alumina γ a partir do ácido cloroplatínico. Após calcinação-redução à 500 °C, o catalisador foi decolorado à 500°C sob uma mistura 10 % H₂O/N₂ e novamente reduzido à 500 °C sob hidrogênio (catalisador "fresh"). Diferentes amostras foram tratadas durante 10 horas em presença da mistura oxidante padrão à temperaturas compreendidas entre 500°C e 900°C. Após redução sob hidrogênio à 500 °C (catalisador "aged"), a acessibilidade a platina foi determinada por titulação do hidrogênio quimissorvido pelo oxigênio (OT) e titulação do oxigênio pelo hidrogênio (HT), este método já foi bastante utilizado na literatura [8,9].

As temperaturas de "ligh off" do etanol mostradas na figura 1a em função da temperatura do tratamento térmico, mostram que a fase metálica tende a apresentar um ótimo em atividade para uma acessibilidade em torno de 10 à 20%. Entretanto uma ligeira queda na atividade passa a ser sentida a partir de 800 °C, ou seja, para uma acessibilidade a platina inferior à 5 %.

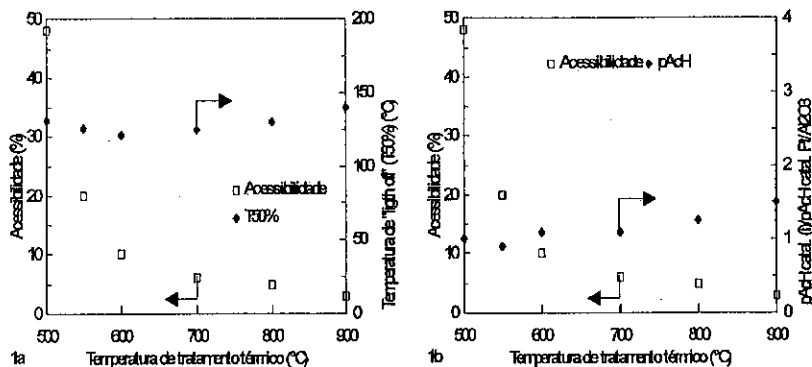


Figura 1a : Influência da acessibilidade da platina depositada sobre alumina γ sobre a temperatura de "ligh off" (T50%) do etanol.

Figura 1b : Influência da acessibilidade da platina depositada sobre alumina γ sobre a produção de acetaldeído (pAcH).

A figura 1b coloca em evidência um aumento da produção de aldeído em função da temperatura do tratamento térmico. Assim sendo, as partículas maiores de platina favorecem a formação de acetaldeído durante a oxidação do etanol. Logo este é provavelmente o principal motivo do aumento da produção de acetaldeído em catalisadores TWC envelhecidos.

emissões de veículos à álcool e a gasolina. A emissão de compostos oxigenados ao meio ambiente pode conduzir a formação do PAN (peroxacetilnitrato) e do "smog" fotoquímico [01], logo precisam ser eliminados. Miguel e Andrade [02] verificaram após a instalação de um conversor "three-way" clássico (Pt-Rh,5/1) (TWC) em um veículo 100% à álcool, ao fim de 5000 km rodados, um aumento nas emissões de aldeído superior aos níveis observados sem catalisador.

Catalisadores de pós-combustão automotiva devem ser aptos a operar sob condições severas de temperatura, muitas vezes superiores à 900 °C. Aparentemente o suporte tem um papel fundamental na estabilidade da fase metálica. Neste trabalho foram estudadas particularmente as influências do tratamento térmico e da natureza do suporte sobre a atividade e seletividade de catalisadores monometálicos a base de platina. Isto porque a platina é um dos principais constituintes da fase ativa do catalisador de três-vias (TWC) de pós-combustão automotiva. Este trabalho foi desenvolvido utilizando um sistema simplificado simulando os gases de exaustão de um veículo a álcool.

Os diferentes catalisadores foram caracterizados pelas temperaturas de "ligh off" (T50%), temperatura na qual metade do etanol é convertido em produtos e pela quantidade de acetaldeído produzida (pAcH) ao longo da oxidação do etanol à temperatura programada linear do ambiente à 500 °C.

EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada na preparação dos catalisadores assim como a descrição da montagem experimental utilizada constam em protocolos experimentais já citados detalhadamente em trabalhos anteriores [3,4]. Desta forma , apenas algumas condições operatórias serão relembradas na tabela abaixo (Tabela 1) e durante o texto quando se julgar necessário.

Massa do catalisador	50 mg.
Massa do diluente , (α Al ₂ O ₃)	250 mg
Rampa de temperatura	de 3 °C/min
Pressão parcial em etanol	0,1% Atm
Pressão parcial em oxigênio	1% Atm
Pressão parcial em N ₂	98,9% Atm
WHSV	30000 h ⁻¹

Tabela 1 - Condições operatórias

As pressões parciais em etanol e em oxigênio são aquelas geralmente utilizadas nos trabalhos encontrados na bibliografia [5-7]. O forte excesso em oxigênio foi escolhido para simular condições de utilização severas.

A produção de acetaldeído é expressa pela razão entre acetaldeído produzido pelo catalisador e acetaldeído produzido por um catalisador de referência, monometálico 1% Pt/ γ Al₂O₃ (pAcH catal. (i)/pAcH catal. Pt/Al₂O₃).

Influência da natureza do suporte

Catalisadores de teor 1% em platina foram preparados por impregnação de ácido cloroplátinico sobre diferentes suportes Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 e La_2O_3 cujos dados de caracterização (BET e DRX) estão apresentados na referência 11. Após calcinação-redução os catalisadores foram deoxidados à 500°C em presença da mistura 10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ e novamente reduzidos sob hidrogênio à 500°C.

Os resultados apresentados na figura 2a mostram que os catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/SiO_2 apresentam atividades comparáveis enquanto que os catalisadores Pt/CeO_2 e principalmente $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$ são menos ativos. As menores atividades destes últimos catalisadores podem ser explicadas pela menor área BET do suporte [11] comparada aquela da alumina. O que conduz a uma menor acessibilidade metálica. Entretanto, o efeito do crescimento dos cristais de platina sobre a atividade deste metal na oxidação do etanol não foi assim tão marcante, como nos acabamos de ver no tópico precedente sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em consequência, a menor atividade da platina sobre os suportes CeO_2 e La_2O_3 pode ser resultado de uma maior interação entre as partículas metálicas e o suporte, modificando então as propriedades do metal. Logo, a platina depositada sobre óxido de cério estaria em um estado mais oxidado que sobre a alumina em presença de oxigênio [10].

Podemos notar que as produções de acetaldeído são comparáveis sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/SiO_2 (Fig. 2b). Por outro lado a produção de aldeído aumenta fortemente sobre Pt/CeO_2 . Esta evolução pode ser explicada por uma modificação das propriedades da platina depositada sobre óxido de cério como nós propusemos precedentemente, mas igualmente por uma ação do suporte eventualmente promovida pelo metal. A figura 3a mostra que os domínios de formação de aldeído sobre o óxido de cério puro e sobre o Pt/CeO_2 se sobrepõem. Da mesma forma, a produção de aldeído sobre $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$ poderia ser oriunda da formação de aldeído sobre o suporte La_2O_3 (Fig. 3b).

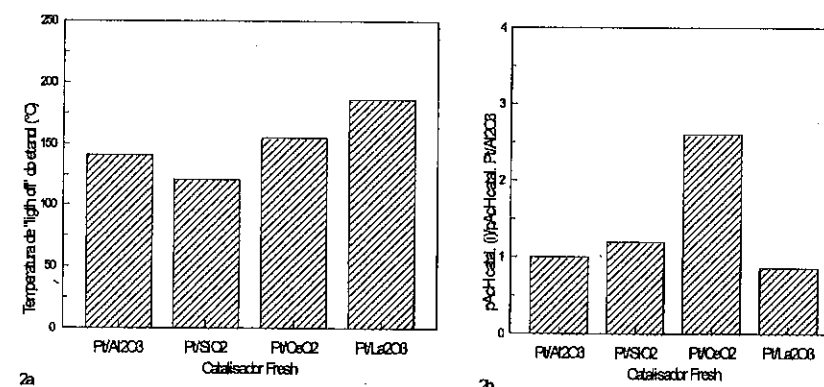


Figura 2a : Evolução da temperatura de "light off" do etanol sobre catalisadores monometálicos "fresh" (calcinação-redução à 500 °C) à base de platina depositados sobre diferentes suportes.

Figura 2b : Evolução da produção de acetaldeído sobre catalisadores monometálicos "fresh" (calcinação-redução à 500 °C) à base de platina depositados sobre diferentes suportes.

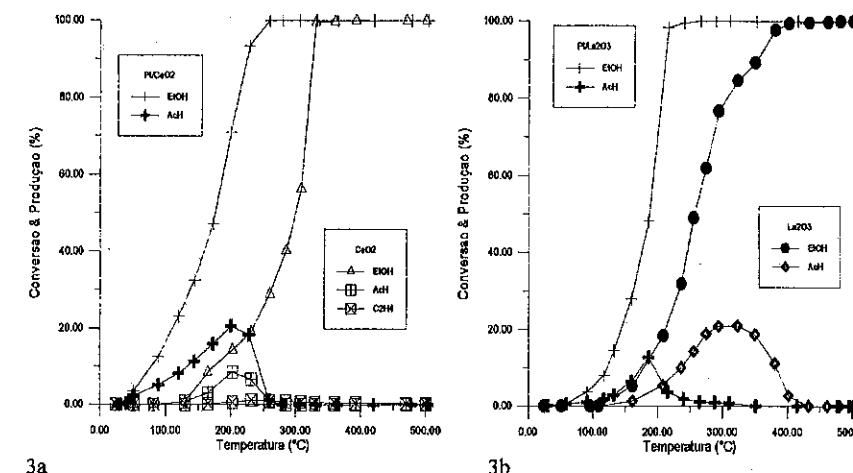


Figura 3a : Comparação das propriedades do Pt/CeO_2 e do óxido de cério puro.

Figura 3b : Comparação das propriedades do $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$ e do óxido de lantânio puro.

Oxidação do etanol sobre platina depositada sobre alumina modificada

Catalisadores 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ foram preparados por impregnação do ácido cloroplátinico sobre os suportes modificados. Após calcinação-redução à 500 °C, os catalisadores são deoxidados à 500°C em presença da mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ e reduzidos novamente sob H_2 . Os histogramas apresentados nas figuras 4a e 4b mostram que os catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ apresentam atividades comparáveis. Das duas hipóteses que foram levantadas precedentemente para explicar a menor atividade do catalisador $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$, a modificação das propriedades das partículas de platina pelo óxido de lantânio é a única que resiste no caso do $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ pois a acessibilidade da platina é próxima de 50% sobre Al_2O_3 e sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. As curvas de redução a temperatura programada (TPR) apresentadas na figura 5 mostram efetivamente que a natureza das espécies de óxidos sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ é diferente porque elas se reduzem a domínios de temperaturas diferentes. Podemos pensar que no caso da alumina modificada por óxido de cério, a platina se deposita sobre os sítios ácidos deste último catalisando a redução do cério produzindo assim formas oxidadas de platina mais difíceis de serem reduzidas. No caso da alumina modificada por óxido de lantânio, acreditamos que a elevada basicidade deste último supri os sítios ácidos da alumina diminuindo a interação entre a platina e o suporte. Desta forma obtemos partículas de platina mais facilmente redutíveis.

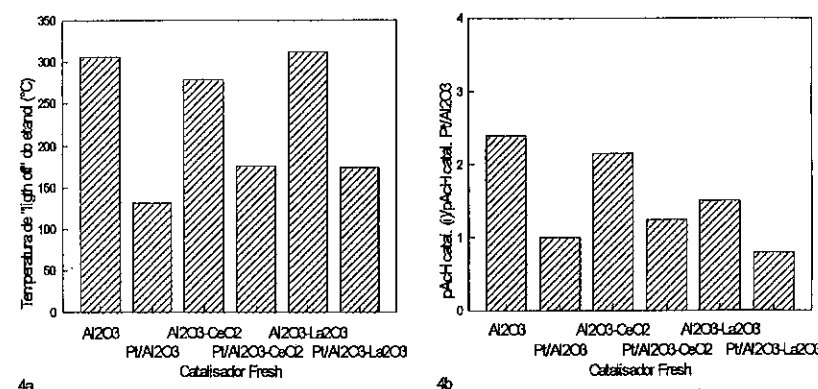


Figura 4a : Evolução da temperatura de "lighth off" do etanol sobre catalisadores monometálicos "fresh" (calcinação-redução à 500 °C) à base de platina/alumina γ e alumina γ modificada por óxido de cério e por óxido de lantânio.

Figura 4b : Evolução da produção de acetaldeído sobre catalisadores monometálicos "fresh" (calcinação-redução à 500 °C) à base de platina/alumina γ e alumina γ modificada por óxido de cério e por óxido de lantânio.

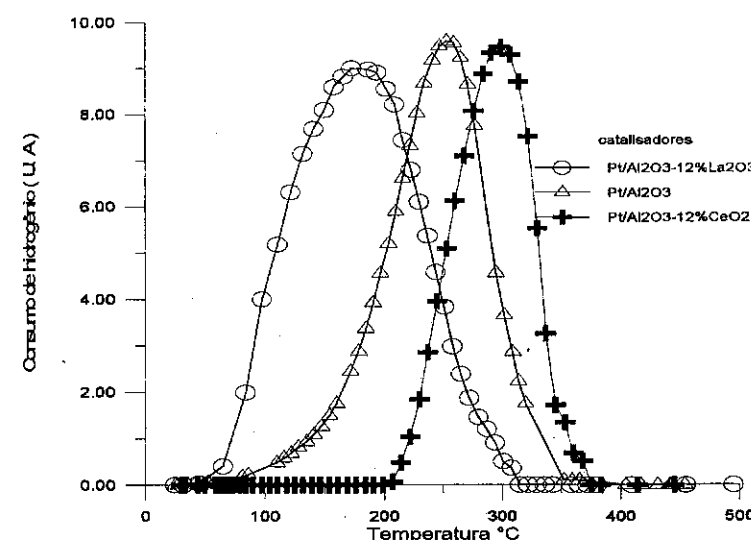


Figura 5 : Picos de redução a temperatura programada dos catalisadores "fresh" declarados.

Por outro lado o comportamento da platina depositada sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ é diferente daquele da platina depositada sobre CeO_2 , notadamente à nível da produção de acetaldeído (Fig. 4b). Na realidade, a produção de aldeído formado sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ é levemente superior a aquela observada sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ao mesmo tempo que esta é muito mais elevada sobre platina depositada sobre óxido de cério puro como foi visto anteriormente (Fig. 2b). Estas diferenças de seletividade sobre Pt/CeO_2 e $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ são difíceis de explicar ao tempo em que óxido de cério depositado sobre alumina está bem cristalizado e apresenta as mesmas bandas de difração de raios X que o óxido de cério puro [11]. Por outro lado, a platina depositada sobre o conjunto de suportes produz menos acetaldeído que os suportes sozinhos (Fig. 4b).

Após envelhecimento térmico à 900 °C em presença da mistura oxidante padrão (catalisador "aged"), o catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ torna-se o menos ativo, a ordem de atividade sendo $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2 > \text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (Fig. 6a). Porém o efeito mais marcante do tratamento térmico aparece ao nível da seletividade da reação de oxidação do etanol devido a produção de acetaldeído aumentar após o tratamento sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ao tempo em que ela resta estável sobre o $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (Fig. 4b e 6b). Logo, o caráter protetor do lantânio sobre a platina evocado anteriormente persiste mesmo após envelhecimento térmico. Desta forma, nas nossas condições de reação, a platina depositada sobre alumina modificada por óxido de lantânio apresenta propriedades interessantes para oxidação total do etanol, particularmente após envelhecimento térmico.

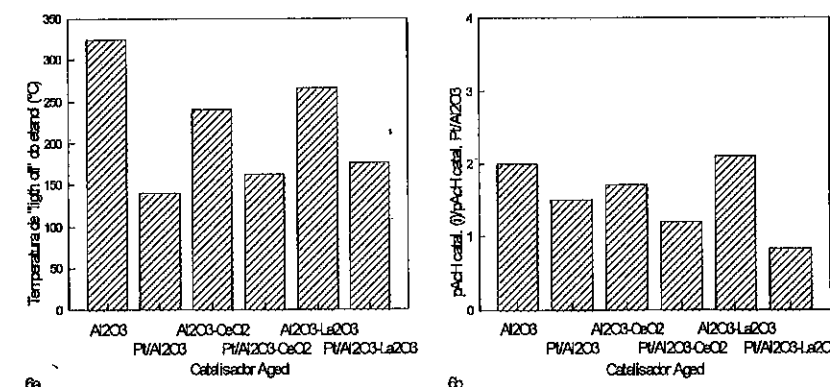


Figura 6a : Evolução da temperatura de "lighth off" do etanol sobre catalisadores monometálicos "aged" (tratamento térmico à 900°C em meio oxidante úmido) à base de platina/alumina γ e alumina γ modificada por óxido de cério e por óxido de lantânio.

Figura 6b : Evolução da produção de acetaldeído sobre catalisadores monometálicos "aged" (tratamento térmico à 900°C em meio oxidante úmido) à base de platina/alumina γ e alumina γ modificada por óxido de cério e por óxido de lantânio.

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste estudo mostram que a oxidação total do etanol é favorecida pela adição de metais aos óxidos utilizados como suportes. A platina é o metal mais ativo em acordo com trabalhos anteriores citados na bibliografia (1,3-6). O interesse pela platina reside no fato que ela conduz a menor quantidade de acetaldeído produzida, onde a formação deve ser evitada pelas razões presentes na introdução deste trabalho. Por outro lado a perda de acessibilidade da platina devido ao envelhecimento térmico apresenta-se como a principal razão do aumento da produção de acetaldeído nos catalisadores three-way clássicos (Pt/Rh, 5/1) onde a platina é o principal metal de oxidação.

Entretanto, a natureza do suporte influi sobre o desempenho da platina na oxidação do etanol provavelmente por uma modificação das formas de interação metal-suporte que modifica a evolução das moléculas de etanol adsorvidas na superfície das partículas metálicas. Logo, a presença do óxido de lantânio sobre a alumina desfavorece a formação de aldeído sem modificar profundamente a atividade do catalisador à base de platina.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

Ao LACCO, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique URA 350-CNRS / l'Université de Poitiers.

REFERÊNCIAS

- [01] R. D. Gonzalez and M. Nagai, *Appl. Catal.*, **18** (1985) 57.
- [02] H.C. Miguel, J.B. Andrade, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1** (1990) 3124.
- [03] A. Marques da Silva, P. Marecot e J. Barbier, em *Anais do XIV Simpósio Ibero-Americano de Catalise*, **1** (1994) 247. Chile, ed. Sociedad Chilena de Química.
- [04] A. Marques da Silva, P. Marecot and J. Barbier, em *Anais do I World Congress Environmental Catalysis*, **1** (1995) 375. Pisa, ed. G. Centi et al.
- [05] R. W.; McCabe et P. J. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22** (1983) 212.
- [06] Y. F. Yu Yao, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**, (1984) 60.
- [07] R. W. McCabe et P. J. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23** (1984) p.196.
- [08] K. Jiratoa et E. A. Pairkshtis, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, n° 2 (1995) p. 277-280.
- [09] S. M. Augustine, G. N. Alameddin, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **115** (1989) 217.
- [10] A. F. Diwell, R. R. Rayaram, H. A. Shaw et T. J. Truex, *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, **71** (1990) 139.
- [11] A. Marques da Silva, P. Marecot e J. Barbier, em *Anais do I Encontro de Catalise do Nordeste*, **1** (1996) 27. Natal, ed. Soc. Bras. de Química.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Análise Cinética da Decomposição Catalítica da Hidrazina

- Jorge Eduardo de Medeiros¹
- Gustavo Paim Valença¹

RESUMO

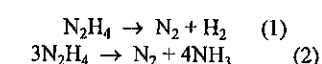
O método de conservação da ordem de ligação foi usado para estudar a decomposição catalítica de N₂H₄. A variação na energia de ativação, E, das etapas mais relevantes foi calculada como função da entalpia de adsorção de N, Q_N, entre 0 e 1250 kJmol⁻¹. Os resultados sugerem que abaixo de Q_N = 520 kJmol⁻¹ a decomposição catalítica de N₂H₄ produz N₂ e H₂. Para Q_N acima de 520 kJmol⁻¹, NH₃ e N₂ são os principais produtos. Próximo a Q_N = 520 kJmol⁻¹ todos os produtos são obtidos, em concordância com os resultados experimentais.

ABSTRACT

The bond order conservation method was used to study the catalytic decomposition of N₂H₄. The variation in the activation energy, E, of the most relevant steps was calculated as a function of the adsorption enthalpy of N, Q_N, between 0 and 1250 kJmol⁻¹. The results suggest that below Q_N = 520 kJmol⁻¹ the catalytic decomposition of N₂H₄ produces mostly N₂ and H₂. Above Q_N = 520 kJmol⁻¹, NH₃ and N₂ are the main products. Near Q_N = 520 kJmol⁻¹ all products are obtained, in accordance with experimental results.

1. INTRODUÇÃO

A decomposição catalítica da hidrazina pode ocorrer com a quebra da ligação N-H, ou com a quebra da ligação N-N seguida pela recombinação das espécies formadas até a obtenção dos produtos. Os possíveis intermediários de reação são: N₂H₃, N₂H₂, N₂H, NH₃, NH₂, NH, N, H, N₂ e H₂. As combinações de todas estas espécies resulta em 74 etapas possíveis [1] para a formação das reações apresentadas abaixo:



A análise destas etapas para os catalisadores de Irídio, Níquel e Platina levou à escolha de 13 etapas mais relevantes para descrever ambas rotas de decomposição de N₂H₄ (Tabela 1). Destas, duas classes se destacam: etapas de decomposição e etapas de Langmuir-Hinshelwood. Nas etapas com os mesmos reagentes, foram descartadas aquelas com uma diferença na energia de ativação muito grande. Etapas com energia de ativação com a mesma ordem de grandeza, foram escolhidas, quando possível, aquelas com maior fator pré-exponencial [2]. Finalmente, uma vez proposta uma sequência de etapas elementares, a etapa determinante foi escolhida como aquela com maior energia de ativação.

¹Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

TABELA 1 - Etapas selecionadas para o estudo da cinética de decomposição

$N_2H_4 \rightarrow NH_2 + NH_2$	
$N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H.$	
$N_2H_3 \rightarrow NH + NH_2$	
$N_2H_3 \rightarrow HN=NH + H$	
$HN=NH \rightarrow NH + NH$	
$HN=NH \rightarrow N_2H + H$	
$N_2H \rightarrow NH + N$	
$N_2H \rightarrow N_2 + H$	
Etapas Complementares	
$NH \rightarrow N + H$	
$NH + H \rightarrow NH_2$	
$NH_2 + H \rightarrow NH_3$	
$H + H \rightarrow H_2$	
$N + N \rightarrow N_2$	

O presente trabalho faz uma análise da cinética genérica da decomposição catalítica da hidrazina utilizando-se de uma metodologia baseada na conservação da ordem de ligação e em Potencial de Morse BOC-MP [3,4,5]. Esse método apresenta uma estrutura matemática rigorosa e baseia-se em valores obtidos experimentalmente de entalpia de adsorção de átomos com uma superfície. A partir desses dados, o método prediz a entalpia de adsorção de espécies contendo mais de um átomo e a superfície do catalisador, bem como, a energia de ativação para as reações catalíticas de dissociação ou recombinação. Verifica-se que os resultados obtidos pelo método apresentam ótima correlação quando comparados com resultados obtidos experimentalmente. Porém, a limitação do método está justamente na existência dos dados de adsorção entre o metal e a espécie atômica a ser adsorvida.

2 - PROCEDIMENTO

Nesse trabalho foi aplicado o tratamento genérico usando as equações do formalismo BOC-MP para cada uma das etapas selecionadas de forma a se estudar o perfil de energia para uma ampla faixa de catalisadores, ou seja, estudar-se a variação de energia como função da entalpia de adsorção entre o metal e o nitrogênio (Q_N), desde Q_N igual a 0 kJmol⁻¹ até Q_N igual a 1250 kJmol⁻¹. Este valor foi escolhido arbitrariamente e igual ao dobro do maior valor encontrado na literatura. (Tabela 2)

Na aplicação do formalismo BOC-MP, primeiro é calculada a entalpia de adsorção de todos os possíveis intermediários de reação em função da entalpia de adsorção de N e de H com o metal. Em seguida, a energia de ativação de cada etapa possível é calculada em função das entalpias de adsorção das espécies nela presentes.

TABELA 2 - Valores de calor de adsorção de alguns suportes catalíticos com o nitrogênio expressos em kJmol⁻¹.

Elemento	Q_N	Ref.	Elemento	Q_N	Ref.
Fe (110)	586	7	Ir (111)	531	7
Ni (111)	565	7	Ru(001)	565	6
Pd (111)	544	7	Re(001)	594	6
W (110)	649	7	Pt (111)	485	4

Por exemplo para a etapa: $N_2H_3 \rightarrow NH + NH_2$ (3)
a equação da energia de ativação em função das entalpias de adsorção das espécies adsorvidas é:

$$E = \frac{1}{2} \left(D_{Re} + \frac{Q_{NH_3} Q_{NH}}{Q_{NH_3} + Q_{NH}} + Q_{N_2H_3} - Q_{NH} - Q_{NH_2} \right) \quad (4)$$

onde

$$Q_{N_2H_3} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{N_0}^2}{\frac{Q_{N_0}}{n} + D_{N_2H_3}} + \frac{Q_N^2}{Q_N + D_{N_2H_3}} \right) \quad (5) \quad Q_{NH_2} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{N_0}^2}{\frac{Q_{N_0}}{n} + D_{NH_2}} + \frac{Q_N^2}{Q_N + D_{NH_2}} \right) \quad (6)$$

$$Q_{NH} = \left(\frac{Q_N^2}{Q_N + D_{NH}} \right) \quad (7) \quad Q_N = Q_{N_0} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \quad (8)$$

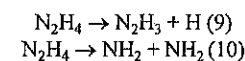
D_{Re} - energia de dissociação em fase gasosa de todas as espécies envolvidas na etapa da reação.

D_{AB} - energia de dissociação da molécula AB em fase gasosa.

Expressões similares foram obtidas para todas as etapas. Em cada caso E é sempre função de Q_N . Nas etapas em que há H adsorvido E também é função de Q_H . No entanto, a variação de Q_H entre diversos metais é pelo menos quatro vezes menor que a variação de Q_N . Resultados preliminares indicaram que uma variação em Q_H de 25 kJmol⁻¹ (variação em Q_N de 100 kJmol⁻¹) resulta em uma variação em E inferior a 10 kJmol⁻¹, isto é, dentro do limite de precisão do método BOC-MP. Portanto, Q_H será considerado constante na análise que se segue. Tomou-se o número de coordenação, n, igual a 3. Para o cálculo de -E/RT estipulou-se uma temperatura de 300 K, já que a 410 K a hidrazina decompõe-se termicamente.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa da decomposição catalítica pode ocorrer segundo:



A variação de E com Q_N (Figura 1) mostra que, acima de 415 kJmol^{-1} para a reação (9), e acima de 520 kJmol^{-1} para a reação (10), a energia de ativação é nula.

Para metais em que Q_N é menor do que 520 kJmol^{-1} a reação (9) ocorre preferencialmente. Já para os catalisadores em que Q_N é maior que 520 kJmol^{-1} nenhuma das duas etapas é preferencial e ambas são possíveis.

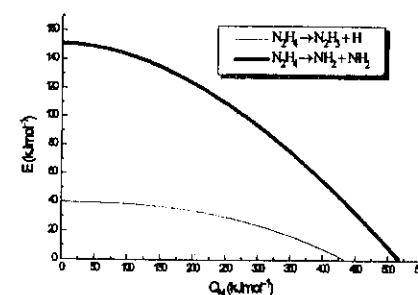
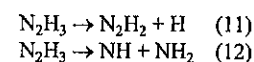


FIGURA 1- Etapas de dissociação da hidrazina com Q_H igual a 243 kJmol^{-1} .

Em seguida N_2H_3 pode dissociar-se segundo:



A dissociação do N_2H_3 (Figura 2) mostra a existência de um ponto de interseção onde há a mudança da etapa preferencial. O ponto de interseção depende de Q_H , mas está em torno de 530 kJmol^{-1} .

A etapa preferencial para catálise com Q_N maior que 530 kJmol^{-1} é a dissociação em NH_2 e NH (quebra da ligação N-N). Para Q_N inferior a 530 kJmol^{-1} a etapa preferencial é a formação de N_2H_2 e H (quebra da ligação N-H).

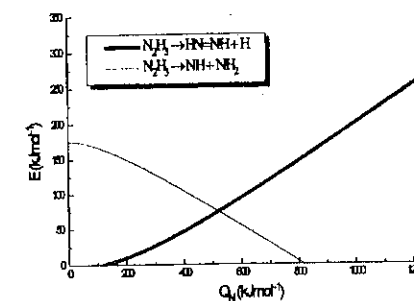


FIGURA 2 - Etapas para a dissociação do N_2H_3 com Q_H igual a 243 kJmol^{-1} .

Associando-se esses resultados com os obtidos para a dissociação da hidrazina verifica-se que os catalisadores com Q_N inferior a 520 kJmol^{-1} exibem como etapas preferenciais as desidrogenações sucessivas do N_2H_4 formando N_2H_3 e N_2H_2 . Já um catalisador com um valor de Q_N acima de 530 kJmol^{-1} mostra um favorecimento à formação do NH_2 e NH para a etapa de dissociação do N_2H_3 , embora apresente as duas etapas possíveis para a dissociação da hidrazina, conseqüentemente, leva a uma formação preferencial de amônia. Quando há a formação de NH_2 e NH , em uma etapa qualquer, um dos produtos encontrados na decomposição da hidrazina será a amônia, já que, o intermediário NH_2 hidrogeniza-se segundo a reação:



Estes valores são aqueles onde ocorre a mudança da influência de uma etapa sobre outra. Próximos a estes valores pode-se pensar em uma coexistência entre as etapas possíveis.

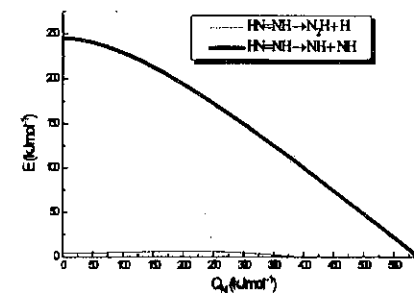
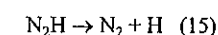


FIGURA 3 - Dissociação do HN=NH com Q_H igual a 243 kJmol^{-1} .

A dissociação de $\text{HN}=\text{NH}$ ocorre segundo duas etapas possíveis (Figura 3): quebra da ligação N-N ou quebra da ligação N-H. Até um valor próximo a 590 kJmol^{-1} a etapa preferencial é aquela em que há a quebra da ligação N-H. Acima desse valor as duas etapas são concorrentes. O mesmo fenômeno havia acontecido na primeira etapa de decomposição de N_2H_4 . A medida em que há um aumento no valor de Q_H a curva de dissociação em N_2H e H é deslocada para baixo tornando a diferença entre as energias das duas etapas mais intensa.

No caso do N_2H (Figura 4) também ocorre uma interseção, e está próxima a 650 kJmol^{-1} . Catalisadores com entalpia de adsorção inferior a um valor médio de 650 kJmol^{-1} apresentam como etapa preferencial a seguinte reação:



Acima desse valor ocorre a mudança da etapa preferencial para a etapa:

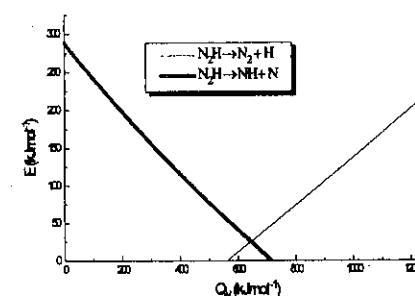


FIGURA 4 - Dissociação do N_2H com Q_H igual a 243 kJmol^{-1} .

Agrupando-se as avaliações realizadas até agora, pode-se ter uma visão global de como as duas rotas de reação de decomposição de N_2H_4 ocorrem sobre catalisadores metálicos. A partir da Figura 5 é possível visualizar que, para os catalisadores com Q_N inferior a 520 kJmol^{-1} a reação de decomposição de N_2H_4 ocorre segundo uma sequência de etapas que se desenvolvem via quebra da ligação N-H (Rota 1, Tabela 3), o somatório dessas etapas corresponde à reação (1). Essa afirmação é confirmada pela verificação de que a decomposição promovida pelo catalisador de Pt, com Q_N igual a 485 kJmol^{-1} , produz essencialmente a formação de H_2 e N_2 conforme a reação (1).

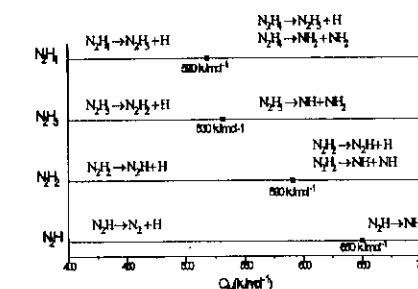
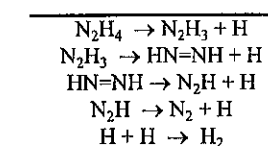


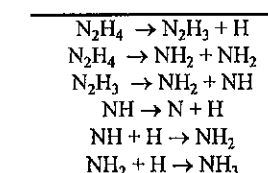
FIGURA 5 - Análise global

TABELA 3 - Rota 1 cujos produtos formados são H_2 e N_2 , Reação (1).



Catalisadores com Q_N acima de 530 kJmol^{-1} favorecem a formação de NH_3 . É o que verifica-se com catalisadores de Ni, por exemplo, com Q_N igual a 565 kJmol^{-1} . Para esses catalisadores a etapa de dissociação da hidrazina não apresenta preferência entre a reação (9) ou (10) mas, a etapa de dissociação do N_2H_3 produz essencialmente NH_2 e NH . A sequência de etapas para esses catalisadores são mostradas na Tabela 4 (rota 2).

TABELA 4 - Rota 2, formação de amônia



Em catalisadores com Q_N próximo a $520\text{-}530 \text{ kJmol}^{-1}$ ambas as rotas são igualmente possíveis. É o que ocorre com o Ir, por exemplo, ($Q_N = 531 \text{ kJmol}^{-1}$), que apresenta uma divisão quase que igual entre as reações (1) e (2).

4 - CONCLUSÃO

O método BOC-MP foi utilizado para estudar a decomposição catalítica de N_2H_4 de forma genérica. Esta reação é suficientemente simples para permitir a análise da maioria das etapas, mas é suficientemente complexa para estudar a seletividade de um determinado catalisador. Este exemplo ilustra como o método BOC-MP pode ser utilizado para discernir entre catalisadores com seletividade maior para uma determinada reação. No presente caso pode-se concluir que existem três faixas de entalpia de adsorção de N, correspondendo a catalisadores diferentes, que favorecem a uma ou outra ou ambas reações. A primeira faixa vai de Q_N igual zero até um valor de 520 kJmol^{-1} onde os catalisadores promoverão a decomposição de N_2H_4 em N_2 e H_2 . A segunda faixa, para Q_N acima de 530 kJmol^{-1} , a formação da amônia é favorecida. Finalmente, entre 520 e 530 kJmol^{-1} (e um pouco abaixo ou acima destes valores, respectivamente), uma faixa intermediária onde as duas reações são igualmente favoráveis.

BIBLIOGRAFIA

1. VALENÇA, G. P. - Decomposição Catalítica de Hidrazina: Teoria e Experiência. *Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise*, IBP, 1, Gramado/RS, 375, 1993.
2. BOUDART, M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. - *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Nova Jersey, Princeton University Press, 1984.
3. SHUSTOROVICH, E. - Chemisorption Theory: In Search of the Elephant., *Accounts of Chemical Research*, 21, (5), 183-189, 1988.
4. SHUSTOROVICH, E. - The Bond-Order Conservation Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis: Applications and Implications. *Advances in Catalysis*, 37, 101-163, 1990.
5. SHUSTOROVICH, E. - Activation Barrier for Adsorbate Surface Diffusion, Heat of Chemisorption, and Adsorbate Registry: Theoretical Interrelations. *Journal of American Chemical Society*, 106, 6479-6481, 1984.
6. SHUSTOROVICH, E. - Synthesis and Decomposition of Ammonia on Transition Metal Surfaces - Bond-Order Conservation- Morse-Potential Analysis - *Surface Science*, 252, L791-L796, 1991.
7. RHODIN, T. N.; ERTL, G. - *The Nature of the Surface Chemical Bond*, Amsterdã, North-Holland, 1979.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Um novo Sistema Catalítico para a Formação de Epóxidos Sensíveis: Metiltioxorênio- H_2O_2/CH_2Cl_2

•José R. Gregório¹
•Henri Rudler²
•Bernard Denise²

RESUMO

O sistema catalítico bifásico metiltioxorênio (MTO)- H_2O_2/CH_2Cl_2 foi utilizado na reação de epoxidação de olefinas. Após demonstrar que este sistema era ativo na epoxidação de olefinas simples, estendeu-se o estudo a olefinas mais complicadas e cujos epóxidos são frágeis. Os resultados mostraram que o sistema catalítico, utilizado de maneira bifásica, pode ser útil para a proteção de epóxidos sensíveis.

ABSTRACT

The biphasic catalytic system methyltrioxorhenium (MTO)- H_2O_2/CH_2Cl_2 was studied for the epoxidation reaction. After showing that this system was active for the epoxidation of simple olefins, this study has been extended to more complicated olefins, the corresponding epoxides of which are usually sensitive to the reaction medium. The results showed that the catalytic system, when used in a biphasic way, can be useful for the protection of sensitive epoxides.

INTRODUÇÃO

Epóxidos têm grande utilidade em química, pois normalmente são compostos muito reativos, intermediários de numerosos compostos¹. Esta grande reatividade, em contrapartida, é também responsável pela sensibilidade elevada de alguns epóxidos: em certos casos eles não resistem às condições do meio reacional e se decompõem. Este fato justifica a procura por sistemas catalíticos que sejam capazes não somente de catalisar a reação, como também permitam evitar a decomposição dos epóxidos formados.

Os agentes oxidantes produzem resíduos (normalmente sais). Em escala industrial, esses resíduos representam um sobrecusto, sempre crescente, devido às restrições ambientais cada vez mais severas. Portanto, sistemas capazes de utilizar oxidantes "limpos", cujos subprodutos sejam facilmente elimináveis, são bastante procurados. O oxidante por excelência seria o oxigênio molecular, mas a sua transferência direta a uma olefina não é permitida, devido a seu spin. Contudo, essa transferência é possível pela utilização de um co-redutor, normalmente um aldeído²⁻¹⁰. Nestes casos, ácidos carboxílicos são obtidos como resíduos, e estes podem ter aplicações industriais, notadamente no caso do ácido isobutírico¹¹.

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

² Laboratoire de Synthèse Organique et Organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, França

Um outro agente oxidante interessante é o peróxido de hidrogênio que, após transferência de um oxigênio, produz água como único sub-produto. A transferência direta deste átomo de oxigênio a moléculas orgânicas é comprometida pela ocorrência de reações paralelas, mas na presença de alguns metais de transição, como por exemplo o rênio, esta transferência pode ser feita.

Até há alguns anos atrás, a atividade catalítica do rênio na reação de epoxidação de olefinas era considerada como fraca¹². Herrmann mostrou que o metiltioxorênio (MTO), em solução em *tert*-butanol contendo H₂O₂, forma um dos catalisadores mais ativos nesta reação¹³. Contudo, a elevada acidez do meio reacional provoca a decomposição dos epóxidos mais sensíveis, normalmente formando dióis¹³⁻²⁰.

Resultados preliminares mostraram que todas as espécies metálicas envolvidas no ciclo catalítico são solúveis em solventes orgânicos e em água. Este fato nos levou a testar o sistema bifásico MTO-H₂O₂/CH₂Cl₂ na reação de epoxidação de olefinas. Assim, a olefina a epoxidar e principalmente o epóxido formado estão concentrados majoritariamente na fase orgânica, enquanto que o peróxido de hidrogênio (fonte principal da acidez capaz de destruir os epóxidos) está na fase aquosa e o metal (fonte secundária da acidez) está repartido entre as duas fases, mas em baixa concentração. No caso de epóxidos muito sensíveis, a acidez do meio pode ainda ser diminuída pela adição de uma base, principalmente a biperidina^{13, 15, 17, 21}.

EXPERIMENTAL

Seis mmoles de olefina são dissolvidos em 5 mL de CH₂Cl₂, na temperatura desejada (ambiente ou 4° C). Quando necessário, 6 equivalentes de biperidina (em relação ao MTO) são adicionados. O MTO (1% em relação à olefina) é dissolvido na solução, que se torna amarela na presença de biperidina. A solução é fortemente agitada, para evitar erros devidos a problemas cinéticos, e 150 equivalentes de H₂O₂ (em relação ao MTO) são adicionados. Em todos os casos, neste ponto as duas fases são amarelas. Quando possível, a reação é seguida por cromatografia em placa. Ao final do tempo pré-determinado, a fase orgânica é extraída com 3-4 vezes 15 mL de CH₂Cl₂ e a análise efetuada por RMN ou cromatografia gasosa. Quando possível, amostras do epóxido puro são obtidas para caracterização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por ser o cicloocteno uma olefina bastante reativa na reação de epoxidação e por ser o seu epóxido bastante estável, iniciou-se o estudo com este substrato. Vários parâmetros tiveram de ser otimizados, como a temperatura, o tempo de reação e as diferentes proporções entre os produtos presentes no início da reação. Os resultados obtidos se encontram resumidos na tabela 1.

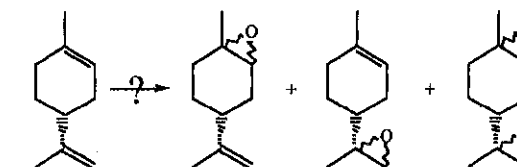
Tabela 1: otimização dos parâmetros reacionais para a epoxidação do cicloocteno.

H ₂ O ₂ :olefina:MTO	temperatura	tempo de reação (h)	conversão (%)	seletividade (%)
150:100:1	ambiente	1	96	100
150:100:1	ambiente	2	100	100
300:200:1	ambiente	2	84	100
150+150:200:1	ambiente	2	78	100
300:200:1	4° C	5	90	100

A temperatura ambiente, a reação só é completa após 2 horas. O aumento da proporção de olefina e de H₂O₂ em relação ao metal fez cair a conversão. O desaparecimento da cor amarela, característica do complexo ativo, o diperoxorênio, indicou que o sistema já havia se desativado^{13, 17, 18}. Tentativas de adicionar o peróxido de hidrogênio em duas vezes não deram resultados positivos, mostrando que não é a presença de um meio fortemente oxidante que causa a inativação do sistema. Entretanto, essa inativação pôde ser retardada pelo abaixamento da temperatura. Neste caso, o sistema ainda estava ativo após 5 horas, mas a velocidade de reação foi fortemente diminuída. Em todos os casos a seletividade foi de 100%.

Sabendo-se que o cicloocteno é uma olefina excepcional, devido à sua reatividade e à estabilidade do seu epóxido¹⁷, escolheu-se como condição padrão as proporções H₂O₂:CH₂Cl₂:MTO de 150:100:1. Nosso sistema mostrou-se ativo, como o sistema de Herrmann, porém mais lento¹⁷. Esse resultado é normal, uma vez que em meio homogêneo a transferência de oxigênio deve se fazer de maneira mais eficiente. De qualquer maneira, o objetivo deste trabalho não é a velocidade da reação, e sim a seletividade, que no caso do cicloocteno não pôde ser avaliada. Por esta razão, partiu-se para o estudo de olefinas cujos epóxidos são menos estáveis.

Escolheu-se, então, uma olefina não-funcionalizada que também havia sido estudada por Herrmann, o limoneno. Com o seu sistema, a seletividade foi bastante fraca, somente 35% de monoepóxidos¹⁶. Esta olefina é também interessante, pois nela pode-se estudar também a regio e a estereosseletividade, uma vez que há duas ligações duplas epoxidáveis e que o ataque do oxigênio pode se fazer pelas duas faces da molécula:



A temperatura ambiente, nenhum produto de epoxidação foi detectado por cromatografia gasosa (comparação com uma amostra comercial), somente produtos mais polares. As reações foram então conduzidas a 4° C e os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: epoxidação do limoneno, a 4° C.

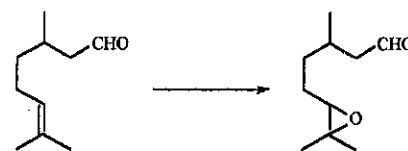
H ₂ O ₂ :olefina:MTO	tempo de reação (h)	conversão (%)	seletividade (%)
150:100:1	2	98	86
150:100:1	1	92	93
100:100:1	1	78	92

Após 2 horas, uma conversão de 98% é observada, com 86% de monoepóxidos (*cis* e *trans*, formados unicamente pela epoxidação da ligação dupla endocíclica, mais nucleofílica) e 14% de diepóxidos. Tentou-se, em seguida, reduzir a formação dos diepóxidos pelo abaixamento do tempo de reação a 1 hora (o que diminuiu a conversão e aumentou a seletividade) e também da quantidade de H₂O₂. Neste caso, a seletividade foi a mesma do caso anterior, mas a conversão foi bastante diminuída.

A obtenção de um só tipo de monoepóxido mostra que a reação é regioseletiva. Entretanto, ela não é estereosseletiva, pois a relação entre os epóxidos *cis* e *trans* foi sempre próxima de 1. Este fato pode ser atribuído ao fraco impedimento estérico tanto da ligação endocíclica como do diperoxorrênio^{15, 18}. A comparação dos nossos resultados com os obtidos por Herrmann¹⁶ mostra que o sistema bifásico pode ser útil para a preparação de epóxidos sensíveis.

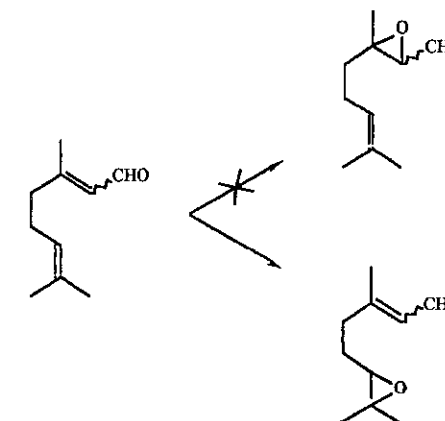
A epoxidação preferencial da ligação dupla endocíclica do limoneno nos confirma que o oxigênio que é transferido é eletrofílico, preferindo atacar ligações duplas mais nucleofílicas. Este fato foi confirmado por tentativas de epoxidação do 1-octeno, que é uma olefina monossustituída e, portanto, apresenta uma insaturação menos nucleofílica. A conversão obtida foi de 95% (seletividade de 100%), mas somente após 29 horas de reação, enquanto que Herrmann obtém, após 3 horas de reação, 70% de diol¹⁶. O longo tempo necessário para se epoxidar essa olefina nos levou a utilizar o 2-metil-1-hepteno como olefina-modelo na epoxidação assimétrica. De fato, com esta olefina pró-quiral dissustituída obteve-se, após 2 horas de reação, 98% de conversão e 96% de seletividade.

Uma vez confirmado que o sistema bifásico funciona como protetor dos epóxidos, estendeu-se a reação a outras olefinas, portadoras de grupos funcionais. Inicialmente foi utilizado o citrônelal, que possui um grupo aldeído, oxidável. Os resultados mostraram que esta funcionalidade não é afetada, 100% de conversão e de seletividade sendo obtidos após 2 horas de reação a 4° C:



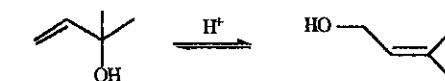
A mesma observação não foi feita no caso do citral, olefina análoga mas portadora de uma insaturação suplementar. Neste caso, após a adição de 6 equivalentes de biperidina^{15, 17} ao meio reacional, e a reação sendo conduzida a 4° C durante 3 horas, obteve-se 100%

de conversão e de seletividade, enquanto que Herrmann obteve apenas 28% de epóxido¹⁶. As análises do epóxido por RMN de ¹H com irradiação dos sinais do aldeído e da porção olefina ainda presente confirmaram que a ligação dupla epoxidada é a 6-7 (a mais nucleofílica):

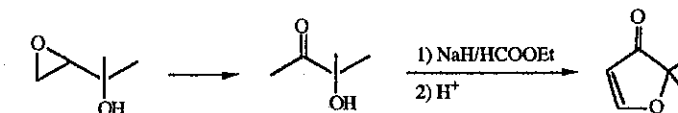


A estereosseletividade, já estudada no caso do limoneno, foi também estudada para uma olefina impedida estericamente. De fato, o acetato de colesterol apresenta um grupo metila na junção dos ciclos, que dificulta o acesso à ligação dupla. Os resultados mostraram que, neste caso, esse impedimento estérico é significativo, o epóxido α sendo formado em proporções de 4:1, a conversão sendo de 94% para 99% de seletividade, após 2 horas a temperatura ambiente e em presença de 6 equivalentes de biperidina.

Finalmente, dois álcoois insaturados foram estudados. O primeiro, o 2-metil-3-buten-2-ol é um álcool alílico que se isomeriza em meio ácido²²:



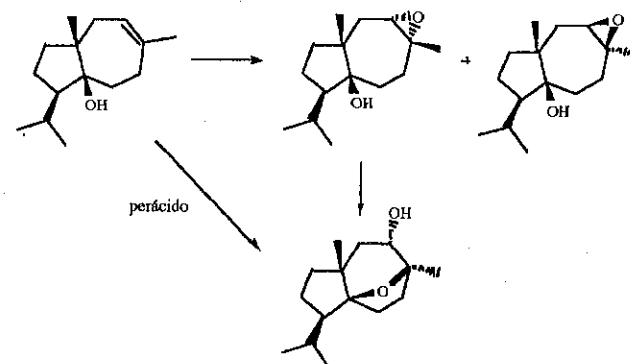
Além disso, o seu epóxido é utilizado como precursor da cetona correspondente, que tem aplicações em síntese orgânica^{23, 24}:



A utilização do sistema bifásico a temperatura ambiente levou a uma conversão de 90% (seletividade de 100%), após 24 horas de reação. Em fase homogênea, após 3

horas a conversão foi de 50%, mas a seletividade foi somente de 20%, confirmando a isomerização do produto de partida em meio ácido.

O segundo álcool estudado é menos usual, o carotol. Este álcool se transforma, por epoxidação com perácidos, não em epóxido, mas em um éter-álcool, o daucol, resultante da decomposição intramolecular do epóxido *trans* (formado sempre exclusivamente), em meio ácido²⁵.



A utilização do sistema bifásico e em presença de 6 equivalentes de biperidina, a 4° C, levou à conversão de 95%, com seletividades variando entre 85 e 90%, o epóxido *trans* sendo sempre o único formado (>98%). Em comparação, o sistema homogêneo só produziu o daucol, ou produziu-o majoritariamente (60%) mesmo em presença de biperidina. A epoxidação deste álcool é o melhor exemplo da utilidade do sistema bifásico na proteção de epóxidos sensíveis, principalmente se considerarmos que este epóxido nunca foi obtido anteriormente.

Como vários complexos do MTO com ligantes nitrogenados são conhecidos^{21, 26-30}, utilizou-se esta propriedade das aminas para formar complexos quirais a partir de aminas igualmente quirais. Vários complexos foram efetivamente preparados, mas a sua utilização como catalisadores da epoxidação assimétrica do 2-metil-1-hepteno levaram sempre à formação de misturas racêmicas. Este fato pode ser devido a vários fatores, entre os quais cita-se a possível descoordenação do auxiliar quiral quando da adição do peróxido de hidrogênio e talvez a não-rigidez dos complexos formados nas temperaturas de reação²¹, sempre superiores a 0° C, devido à presença da fase aquosa.

CONCLUSÕES

O sistema catalítico MTO-H₂O₂/CH₂Cl₂ se mostrou bastante seletivo para a formação de epóxidos frágeis, mesmo que em alguns casos ainda tenha sido necessário adicionar-se uma amina ao sistema. Mesmo olefinas portando grupos funcionais oxidáveis não sofreram reações secundárias.

A coordenação de aminas quirais ao metal se fez sem problemas, mas os complexos quirais formados não foram capazes de transferir enantiosseletivamente um oxigênio para a olefina pró-quiral escolhida como modelo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNRS (França) e da CAPES (Brasil).

REFERÊNCIAS

1. C. Boelhouwer e J. C. Mol, *Prog. Lipid. Res.*, **1985**, 24, 243.
2. T. Takai, E. Hata, T. Yamada e T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 2513.
3. T. Yamada, T. Takai, O. Rhode e T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 1.
4. P. Mastroilli e C.F. Nobile, *J. Mol. Catal.* **1994**, 94, 19.
5. A. Atlamsani, E. Pedraza, C. Potvin, É. Duprey, O. Mohammedi e J.-M. Brégeault, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1993**, 317, 757.
6. T. Yamada, K. Imagawa e T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1992**, 2109.
7. N. Fdil, A. Romane, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet e A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, 108, 15.
8. K. Yoroze, T. Takai, T. Yamada e T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 2195.
9. B. Corain, A. Tessari e M. Zecca, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1995**, 96, L9.
10. M. Hamamoto, K. Nakayama, Y. Nishiyama e Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6421.
11. É. Duprey, Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris, França, **1996**.
12. K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
13. W. A. Herrmann, R. W. Fischer e D. W. Marz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638.
14. A. M. Al-Ajlouni e J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243.
15. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149.
16. W. A. Herrmann, D. Marz, W. Wagner, J. G. Kuchler, G. Weinhselbaumer e R. W. Fischer, *Patente Européa*, 380 085.
17. W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, e W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 243.
18. W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer e M. U. Rauch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157.
19. W. Adam, e C. A. Mitchell, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 533.
20. T. R. Boehlow e C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2717.
21. W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M.U. Rauch, J. D. G. Correia e G. Artus, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2914.
22. F. Derdar, J. Martin, C. Martin, J.-M. Brégeault e J. Mercier, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, C21.

23. A. B. Smith III, P. Levemberg, P. J. Jerris, R. M. Scarborough Jr. e P. M. Wovkulich, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 103, 1501.
24. P. Margaretha, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 51, 4891.
25. J. Levisalles e H. Rudler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 2059.
26. W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1297.
27. W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weinhselbaumer, E. Herdtweck e P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 351.
28. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 1.
29. W. A. Herrmann e R. W. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3223.
30. W. A. Herrmann, G. Weinhselbaumer e E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 371.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

sym-Pentacicloexilbiguanidina: Síntese e Atividade Catalítica

• Cristiane P. M. Xavier¹
 • Ricardo Sercheli¹
 • Rogério M. Vargas²
 • Ulf Schuchardt¹

RESUMO

sym-Pentacicloexilbiguanidina (PCBG) foi sintetizada a partir de *sym*-tricicloexilguanidina (TCG) e 1,3-dicicloexilcarbodiimida (DCC). A atividade catalítica da PCBG foi estudada e comparada com a da TCG em reações de transesterificação de óleo de soja com metanol, condensação entre benzaldeído e acetona, e adição de Michael de nitrometano a dietilmaleato. PCBG se mostrou mais ativa que TCG nas reações estudadas, sugerindo um maior valor de pKa.

ABSTRACT

sym-Pentacyclohexylbiguanidine (PCBG) was synthesized by the reaction of *sym*-tricyclohexylguanidine (TCG) with 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). The catalytic activity of PCBG was studied and compared to that of TCG in the transesterification of soybean oil with methanol, the condensation of benzaldehyde with acetone and the Michael addition of nitromethane to diethyl maleate. In general PCBG was more active than TCG, suggesting a higher pKa value.

INTRODUÇÃO

Biguanidinas são bases orgânicas não-iônicas conhecidas desde o século passado.¹ Esta classe de compostos tem atividade farmacológica no tratamento da malária,² além de ser utilizada como componente na elaboração de detergentes.³ O método de síntese mais comum envolve a reação de dicianodiamida com sais de aminas, substituídas ou não.⁴ Da mesma forma que as guanidinas, as biguanidinas também apresentam elevados valores de pKa.⁵

Guanidinas trissubstituídas simetricamente mostraram ter uma alta atividade na transesterificação de óleo de colza com metanol,⁶ bem como na condensação entre benzaldeído e acetona.⁷ Por outro lado, nada é conhecido a respeito da atividade catalítica de biguanidinas.

Sintetizamos uma biguanidina pentassubstituída simetricamente, não descrita na literatura, e estudamos sua atividade catalítica em reações de transesterificação, condensação e adição, e comparamos as atividades obtidas com aquelas apresentadas pela guanidina análoga.

¹ Instituto de Química - UNICAMP

² Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia

EXPERIMENTAL

sym-Tricicloexilguanidina (TCG): A um Schlenk de 50 mL, equipado com um condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 2,1 g (10 mmol) de 1,3-dicicloexilcarbodiimida (DCC) (Aldrich, 99%) e 2,0 g (20 mmol) de cicloexilamina (Riedel-de-Häen, previamente destilada) em 20 mL de *tert*-butanol (Aldrich, previamente destilado). A mistura reacional foi mantida a 95°C por 24 h, sob atmosfera de argônio seco. Após a evaporação do solvente, obteve-se um sólido incolor cristalino, que foi seco sob pressão reduzida a 60°C por 4 h. Análise elemental: Calc.: C: 74,7%, H: 11,5%, N: 13,8%; Enc.: C: 74,8%, H: 11,3%, N: 14,1%; IV (KBr): 1649,8 cm⁻¹ (νC=N), 2851,3 e 2927,0 cm⁻¹ (νC-H), 3260,1 cm⁻¹ (νN-H); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ=1,0-2,0 ppm (m, 32H); δ=3,1-3,3 ppm (m, 3H); p.f.: 93-95°C; rend.: 2,7 g (79%).

sym-Pentacicloexilbiguanidina (PCBG): A um Schlenk de 100 mL, equipado com um condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 0,8 g (3,9 mmol) de DCC e 1,2 g (4 mmol) de TCG em 20 mL de *tert*-butanol previamente destilado. A mistura reacional foi mantida a 95°C por 60 h, sob atmosfera de argônio seco. Após a evaporação do solvente, obteve-se um sólido incolor cristalino, que foi seco sob pressão reduzida a 60°C por 4 h. Análise elemental: Calc.: C: 75,1%, H: 11,1%, N: 13,7%; Enc.: C: 74,9%, H: 11,0%, N: 13,4%; IV(KBr): 1200-1100 cm⁻¹ (νC-N), 1652 cm⁻¹ (νC=N), 2852 e 2930 cm⁻¹ (νC-H), 3261 cm⁻¹ (νN-H); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ=1,0-2,0 ppm (m, 52H); δ=3,1-3,3 ppm (m, 5H); p.f.: 145-147°C; rend.: 1,4 g (70%).

Transesterificação de óleo de soja com metanol: A um balão de duas bocas, equipado com um condensador de refluxo, foram adicionados 8,0 g (27,3 mmol, massa molar média dos ácidos graxos) de óleo de soja comercial (Liza), 2,0 g (62,5 mmol) de metanol (Merck) e 0,27 mmol de PCBG ou TCG. A mistura foi mantida a 70°C por 4h, sob agitação vigorosa. Foram retiradas alíquotas de 1,0 mL em intervalos de 30 a 60 minutos. As amostras foram lavadas com solução saturada de cloreto de sódio, a fase orgânica separada por filtração inversa, seca com sulfato de magnésio anidro e analisada por RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS). O rendimento dos ésteres metílicos foi calculada pela relação dos sinais δ=3,7 ppm (s, 3H) e δ=2,3 ppm (t, 2H).

Condensação de benzaldeído com acetona: A um balão de 20 mL, equipado com agitação magnética, foram adicionados 0,34 g (3,2 mmol) de benzaldeído (Carlo Erba, recém destilado), 0,56 g (9,6 mmol) de acetona (Merck) e 0,32 mmol de PCBG ou TCG em 5 mL de metanol (Merck). A mistura foi mantida à temperatura ambiente por 4 h. Foram retiradas alíquotas de 50 µL em intervalos de 30 a 60 minutos. As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás HP 5890 II, equipado com uma coluna capilar HP-1 (dimetilsiloxano) acoplada a um detetor de ionização em chama. Depois de 5 min a 40°C, a temperatura foi aumentada em 10°C min⁻¹ até 240°C, onde permaneceu por 5 min. A quantificação foi feita por normalização de área.

Adição de nitrometano a dietilmaleato: A um balão de 20 mL, equipado com agitação magnética, foram adicionados 0,55 g (3,2 mmol) de dietilmaleato (obtido a partir de anidrido maleico (Aldrich) e etanol (Carlo Erba) na presença de ácido *p*-

toluenossulfônico (Vetec)), 0,98 g (16 mmol) de nitrometano (Aldrich) e 0,32 mmol de PCBG ou TCG em 5 mL de acetonitrila (Merck). A mistura foi mantida à temperatura ambiente por 4 h, sob agitação vigorosa. Foram retiradas alíquotas de 50 µL em intervalos de 15 a 60 minutos. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa da mesma forma que na condensação de benzaldeído com acetona.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade do catalisador na transesterificação de óleo de soja com metanol e nas demais reações estudadas depende principalmente da sua basicidade intrínseca.⁸ Neste trabalho, utilizou-se TCG e PCBG como catalisadores devido a suas altas basicidades, que se explicam pela alta simetria dos cátions guanidínio e biguanidínio.

A transesterificação se inicia pela desprotonação do metanol pelo nitrogênio imínico da PCBG (Fig. 1) ou TCG. O alcoolato, então, ataca o triglicerídeo formando o éster metílico e o diglicerídeo que, posteriormente, evolui monoglicerídeo e glicerol.

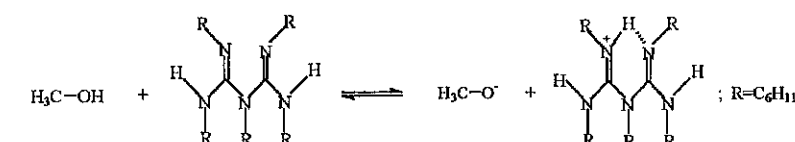


Fig. 1. Formação do alcoolato na transesterificação catalisada por PCBG.

A formação de ésteres metílicos de ácidos graxos pela transesterificação de óleo vegetais com metanol pode ser facilmente monitorada por RMN de ¹H.⁹ O método consiste na análise direta dos espectros de RMN de ¹H dos produtos de reação, observando-se as proporções relativas dos sinais do singlete em δ=3,7 ppm (grupo CH₃, presente somente nas moléculas dos ésteres metílicos) e do triplete em δ=2,3 ppm (grupos CH₂, em posição α- ao grupo carbonila, presentes tanto nos mono, di e triglicerídeos como nos ésteres metílicos dos ácidos graxos).

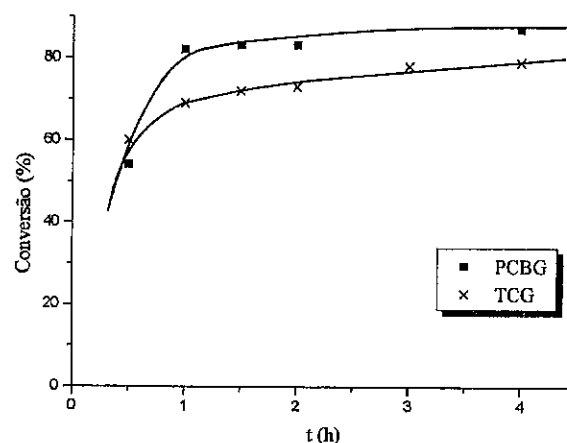


Fig. 2. Conversão de óleo de soja em função do tempo (0,27 mmol de catalisador, 27,2 mmol de óleo de soja, 62,5 mmol de metanol, 70°C).

Os resultados obtidos na transesterificação de óleo de soja com metanol mostram que a PCBG é mais reativa que a TCG, fornecendo 82% de rendimento em ésteres metílicos após 1 h, em comparação com 69% obtido pela TCG (Fig. 2). Após 4 h, obteve-se 87% de rendimento com PCBG, em comparação com 79% obtidos com a TCG. O rendimento em ésteres metílicos tem o mesmo valor que a conversão do óleo vegetal, uma vez que a quantidade de di- e monoglicerídeos é muito pequena.

PCBG também é mais ativa que TCG na condensação aldólica entre benzaldeído e acetona (Fig. 3). A reação catalisada por PCBG apresenta uma maior velocidade inicial em relação à catalisada por TCG, fornecendo uma conversão de benzaldeído de 62% após 1 h de reação, enquanto que TCG fornece apenas 51% de conversão (Fig. 4).

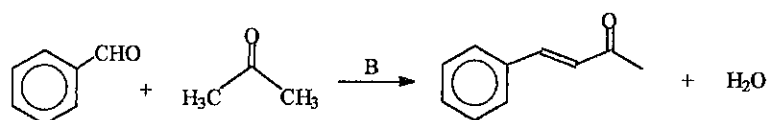


Fig. 3. Condensação de benzaldeído com acetona.

Após 5 h em presença de PCBG, são obtidos 86% de benzalacetona; em presença de TCG, 79% após 5,5 h.

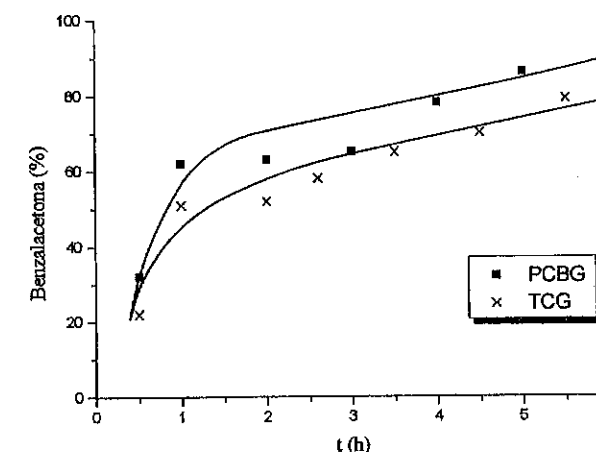


Fig. 4. Rendimento de benzalacetona em função do tempo. (0,32 mmol de catalisador, 3,2 mmol de benzaldeído, 9,6 mmol de acetona, 1,5 mL de metanol, 25°C).

Não há nenhum relato na literatura sobre a adição de nitrometano a dietilmaleato (Fig. 5), catalisada por bases não-iônicas. Descobrimos que tanto a TCG como a PCBG catalisam esta reação, porém não há uma diferença significativa nas atividades apresentadas. Observa-se uma conversão de 38% após 0,5 h, 43% após 1 h e 52% após 3 h de reação para ambos os catalisadores.

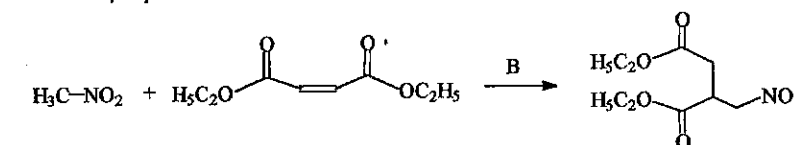


Fig. 5. Adição de nitrometano a dietilmaleato catalisada por PCBG.

A forte basicidade das guanidinas tem origem na alta estabilidade do cátion guanidínio, que apresenta várias formas de ressonância. Isso se torna ainda mais importante no caso da TCG, uma vez que o seu cátion tem simetria D_{3h} , permitindo uma deslocalização perfeita da carga no íon. No entanto, a partir dos resultados obtidos nos testes catalíticos, é possível verificar que PCBG é ainda mais básica que TCG.

A maior basicidade da PCBG frente a TCG se deve à grande estabilidade do sistema protonado. Por apresentar diversas formas de ressonância (que estabilizam a carga positiva através de deslocalização por diversos centros), verifica-se a possibilidade de uma ligação de hidrogênio intramolecular, formando um anel de seis membros com um caráter aromático (Fig. 6). Essa condição contribui ainda mais para a estabilidade do sistema e, conseqüentemente, aumenta a basicidade da PCBG.

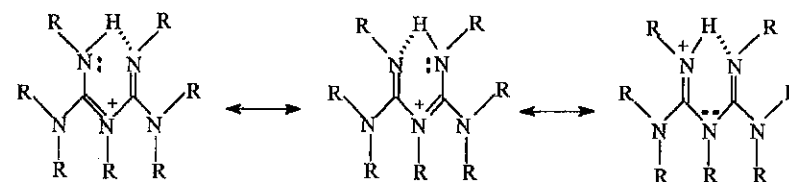


Fig. 6. Formas mesoméricas e ligações de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio imínicos na PCBG.

CONCLUSÕES

Devido à elevada estabilidade de seu cátion, a PCBG é mais ativa que a TCG, tanto na transesterificação de óleos vegetais como na formação de ligações carbono-carbono. Isso torna a PCBG um catalisador interessante para a síntese orgânica, onde normalmente são utilizadas bases orgânicas muito sensíveis à hidrólise, que perdem rapidamente sua atividade em presença de umidade.

AGRADECIMENTOS

Este projeto teve apoio financeiro da FAPESP. Os autores agradecem bolsas concedidas pela FAPESP e pelo CNPq.

REFERÊNCIAS

1. A. Smolka e A. Friedreich, *Monatshefte Chem.*, **1888**, 9, 227.
2. N.A. Helsby, W.M. Watkins, M. William, E. Mberu e S.A. Ward, *Parasitol Today*, **1991**, 7, 120.
3. L. Neumayr, G. Heyderhoff e J. Krämer, *Yeast*, **1989**, 5, S17.
4. P. Ray, *Chem. Rev.*, **1961**, 61, 313.
5. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, vol. A 12, p. 555.
6. U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal.*, **1995**, 99, 65.
7. R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, no prelo.
8. R. Schwesinger, *Chimia*, **1985**, 39, 269.
9. G. Gelbard, O. Brés, R.M. Vargas, F. Vielfaure e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, 72, 1239.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Epoxidação de Olefinas Catalisada por Compostos de Molibdênio Imobilizados em Sílicas Funcionalizadas

Antonio R. Cestari¹
Eduardo F. M. Barradas¹
Claudio Airoidi¹
Regina Buffon¹

RESUMO

Foi estudada a heterogeneização de compostos de molibdênio, a partir de Mo(CO)₆ ou MoO₂(acac)₂ sobre sílicas funcionalizadas, contendo 1 (Si-Et1) ou 2 (Si-Et2) grupamentos etilenodiamina. Os sistemas resultantes mostraram-se ativos na epoxidação do ciclohexeno. Para um mesmo precursor, e utilizando-se catalisadores recém preparados, Si-Et2 leva a uma melhor seletividade; por outro lado, e para um mesmo suporte, MoO₂(acac)₂ conduz a uma maior atividade catalítica. Em nenhum caso foi observada a formação de dióis. Embora a análise por XPS indique que, para todos os sistemas, haja predominantemente espécies Mo(VI) sobre a superfície, os espectros de absorção no UV-visível sugerem que suas esferas de coordenação sejam diferentes.

ABSTRACT

Heterogeneization of molybdenum compounds, starting either with Mo(CO)₆ or MoO₂(acac)₂, onto the surface of functionalized silicas, bearing 1 (Si-Et1) or 2 (Si-Et2) ethylenediamine ligands has been studied. The resulting systems catalyze the epoxidation of cyclohexene. Using fresh catalysts, Si-Et2 leads to a higher selectivity, regardless of the Mo precursor. However, MoO₂(acac)₂-based systems are far more active. Formation of diols were never detected. According to XPS analyses, there are mainly Mo(VI) species on the surface of all systems; UV-vis spectra suggest that their coordination sphere should be different.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores mais versáteis para a reação de epoxidação de olefinas são compostos solúveis, à base de Mo(VI).¹ Dada as vantagens da catálise homogênea, muito tem sido feito para se desenvolver um catalisador de Mo suportado em polímeros orgânicos. As principais rotas de heterogeneização empregam: i) resina de troca aniônica,² ii) resina de troca catiônica,^{3,4} e iii) resinas contendo íons quelantes.⁵⁻⁷ Dentre os sistemas estudados, aquele envolvendo a utilização de polibenzimidazol (PBI)⁸ foi o que levou à melhor atividade e estabilidade do catalisador.⁹ Entretanto, alguns fatores têm limitado o aproveitamento dos materiais assim obtidos, entre os quais podemos destacar: i) a instabilidade do catalisador, decorrente da lixiviação do complexo metálico; ii) a instabilidade termo-oxidativa do suporte polimérico nas condições reacionais; e iii) o intumescimento do suporte orgânico. Assim, a utilização de uma sílica funcionalizada

¹ Instituto de Química - Unicamp.

poderia ser uma maneira de contornar esses problemas, pois sílicas funcionalizadas contendo ligantes aminados,^{10,11} acetilacetona,¹² etc., poderiam servir como suporte coordenante para complexos de molibdênio, formando sistemas ativos em reações de epoxidação de olefinas.

Curiosamente, tanto compostos de Mo zerovalente quanto hexavalente, como por exemplo Mo(CO)₆ e MoO₂(acac)₂, podem exibir atividade catalítica equivalente, sendo ambos os compostos considerados como precursores do catalisador propriamente dito. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a heterogeneização desses precursores sobre sílicas funcionalizadas, contendo ligantes do tipo etilenodiamina. Como a reação de epoxidação ocorre mais rapidamente sobre olefinas internas,¹ utilizou-se o cicloexeno como substrato teste.

EXPERIMENTAL

As sílicas funcionalizadas, contendo um ou dois ligantes etilenodiamina, foram preparadas de acordo com a literatura,¹³ pelo processo sol-gel, a partir de tetraetoxi-silano e 3-trimetoxi-sililpropil-etilenodiamina, em meio ácido. A sílica funcionalizada Si-Et1 reagiu com glutaraldeído, sofrendo reação de redução para produzir Si-Et2. O teor em nitrogênio foi determinado pelo método de Kjeldahl.

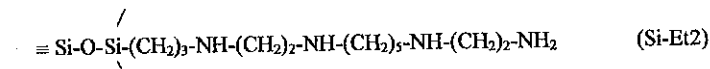
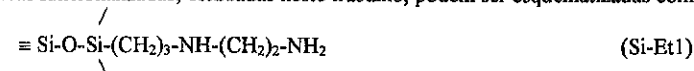
Preparação dos catalisadores: A uma solução de tolueno, contendo o composto de molibdênio, sob argônio, foi adicionada uma quantidade pré-definida de sílica funcionalizada. No caso de MoO₂(acac)₂, o sistema foi refluxado durante 72 horas; no caso de Mo(CO)₆, foi irradiado com luz UV durante 30 minutos. Posteriormente, os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com tolueno e secos sob pressão reduzida. O teor em molibdênio sobre os diferentes suportes foi determinado por fluorescência de raios-X.

Caracterização: Os espectros na região do infravermelho foram obtidos num aparelho Perkin-Elmer, empregando a técnica de reflectância difusa; os espectros na região do UV-vis, com reflectância difusa, foram registrados num aparelho CARY 5 G. Os espectros de XPS foram obtidos em um aparelho Perkin-Elmer (PHI-1257), utilizando uma fonte de raios-X convencional com ânodo de Mg (hν = 1253,6 eV), operando com 15 KV e 200 W. Os valores de energia de ligação foram corrigidos pelo deslocamento de carga, considerando-se a banda Si 2p em 103,5 eV.

Testes catalíticos: foram efetuados sob refluxo, em tubos de Schlenk, munidos de uma saída lateral para coleta de amostras, adaptados a um condensador de bolas e a um borbulhador. Numa reação típica, empregavam-se 275 mg do catalisador (equivalente a 0,06 mmol de molibdênio), 7,0 mL de cicloexeno, 1,4 mL de uma solução de *tert*-butil-hidroperóxido a 86% em cicloexano (11,5 mmol), 0,50 mL de bromobenzeno (padrão interno) e 0,2 mL de 1,2-dicloroetano. As reações eram monitoradas pela análise cromatográfica da fase líquida, empregando-se um cromatógrafo HP 5890, munido de uma coluna capilar HP 1 e de um detector por ionização de chama. As porcentagens de conversão são dadas em função do consumo de *tert*-butil-hidroperóxido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sílicas funcionalizadas, estudadas neste trabalho, podem ser esquematizadas como:



Quando da reação desses materiais com os compostos de molibdênio, observou-se, em ambos os casos, mudança na coloração, de amarelo-claro para uma tonalidade esverdeada. O teor máximo em molibdênio que foi possível obter, de 0,25 mmol/g (Tabela 1), deve-se, provavelmente, à baixa superfície específica desses sistemas (ca. 30 m²/g). É interessante observar que o aumento relativo na quantidade de grupamentos etilenodiamina presentes sobre as sílicas não corresponde a um aumento na razão molar N/Mo (Tabela 1; técnicas independentes), o que seria de esperar para um teor em molibdênio constante. Esse resultado sugere que as formulações propostas para Si-Et1 e Si-Et2 podem não corresponder à realidade.

Tabela 1: Composição dos catalisadores

Catalisador	Teor em Mo (mmol/g)	Razão Molar N/Mo análise química ^a	XPS
Si-Et1/Mo(CO) ₆	0,22	2,8	2,4
Si-Et1/MoO ₂ (acac) ₂	0,25	2,5	n.d. ^b
Si-Et2/Mo(CO) ₆	0,21	3,0	n.d.
Si-Et2/MoO ₂ (acac) ₂	0,25	2,5	1,9 ^c

^a Método de Kjeldahl (N) e fluorescência de raios-X (Mo); ^b não determinado; ^c espectro muito pobre.

O estudo dos sistemas obtidos por espectroscopia no infravermelho revela a perda dos ligantes carbonila (caso do Mo(CO)₆) e sugere que a acetilacetona também foi, ao menos majoritariamente, substituída. Entretanto, na região de interesse (ν_{Mo-O}, entre 1000 e 850 cm⁻¹), todos os espectros (Si-Et1, Si-Et2, Si-Et1/Mo(CO)₆, Si-Et1/MoO₂(acac)₂, Si-Et2/Mo(CO)₆ e Si-Et2/MoO₂(acac)₂) são rigorosamente iguais. A única exceção foi uma amostra de Si-Et1/MoO₂(acac)₂, que apresentou um ombro em ca. 900 cm⁻¹.

A análise por espectroscopia XPS de Si-Et1/Mo(CO)₆ e de Si-Et2/MoO₂(acac)₂ (energia de ligação do orbital Mo 3d_{5/2} ~ 232,4 eV, em ambos os casos) indica claramente a presença de Mo(VI) na superfície. Entretanto, a largura de linha desses espectros (Fig. 1a), maior do que 1,5 eV, sugere a existência de espécies de Mo em outros graus de oxidação e/ou em ambientes químicos diferentes.

Após reação com *tert*-butil-hidroperóxido e 1,2-dicloroetano, as características do espectro de XPS da amostra preparada a partir de MoO₂(acac)₂ não são alteradas, mas o espectro da amostra preparada a partir de Mo(CO)₆ indica a presença apenas de Mo(VI) (Fig. 1b).

Uma diferença na esfera de coordenação do molibdênio, quando se parte de Mo(CO)₆ ou de MoO₂(acac)₂, pôde efetivamente ser detectada por espectroscopia UV-visível. No espectro UV-visível de Si-Et1/MoO₂(acac)₂ (Fig. 2) observa-se claramente uma banda de absorção em torno de 330 nm, ausente no espectro de Si-Et1/Mo(CO)₆, que apresenta apenas um ombro na região de 350 nm. Em nenhum caso se observaram bandas em 500 ou 600 nm, atribuíveis a espécies de Mo(V).¹⁴

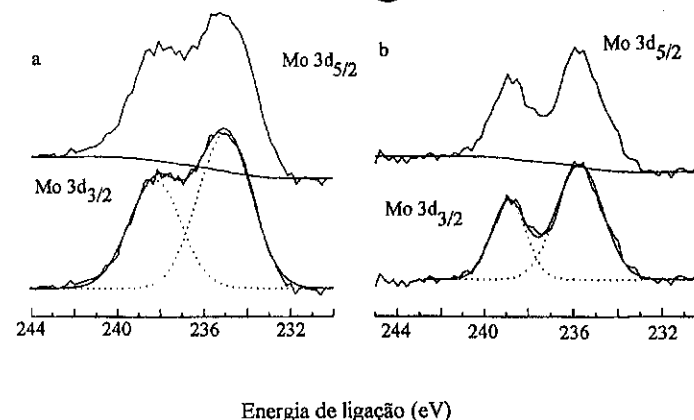


Fig. 1: Espectros XPS de uma amostra de Si-Et1/Mo(CO)₆: a) pura; b) após interação com *tert*-butil-hidroperóxido e 1,2-dicloroetano.

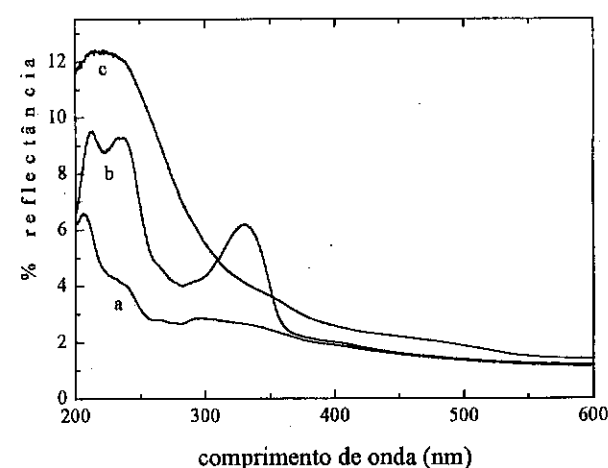


Fig. 2: Espectros UV-visível de Si-Et1: a) amostra pura; b) a após reação com MoO₂(acac)₂; c) a após reação com Mo(CO)₆.

A fim de determinar as propriedades catalíticas dos sistemas obtidos, eles foram testados na reação de epoxidação do cicloexeno, utilizando, inicialmente, exatamente as mesmas condições descritas na literatura para sistemas análogos (Mo(CO)₆ e MoO₂(acac)₂ suportados em polímeros orgânicos).⁹ Como essas condições previam a presença de 1,2-dicloroetano e, em muitos casos, uma ativação prévia do catalisador (refluxo em presença de 1,2-dicloroetano e *tert*-butil-hidroperóxido), determinou-se, primeiramente, o efeito dessa pré-ativação e, posteriormente, da quantidade de 1,2-dicloroetano no meio

reacional, sobre a atividade catalítica do sistema preparado com o suporte. Os resultados obtidos (Tabela 2) mostram que a ativação prévia não acarretou aumento na atividade catalítica de Si-Et1/MoO₂(acac)₂. Entretanto, ficou evidenciada a importância da adição de 1,2-dicloroetano (DCE), mas em quantidades mínimas (relação molar 1,2-dicloroetano/Mo = 0,04). Assim, todos os testes catalíticos posteriores foram efetuados em presença de 1,2-dicloroetano e sem ativação prévia.

Tabela 2: Testes catalíticos preliminares com o sistema Si-Et1/MoO₂(acac)₂ na epoxidação do cicloexeno

Condições	% de conversão		
	30 min	90 min	240 min
Sem ativação/sem DCE	4,3	8,9	15,3
Sem ativação/com DCE (0,2 mL)	15,9	45,2	71,5
Sem ativação/com DCE (1,0 mL)	traços	6,1	10,9
Com ativação/com DCE (0,2 mL)	17,1	32,9	56,9

^a Resultados obtidos empregando catalisadores recém preparados.

A fim de determinar o efeito dos suportes sobre a atividade catalítica dos compostos de molibdênio, foram efetuados testes catalíticos usando os precursores suportados em cada uma das sílicas funcionalizadas, e em solução. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 3, revelam que a heterogeneização de MoO₂(acac)₂ e de Mo(CO)₆ sobre as sílicas funcionalizadas empregadas neste trabalho acarreta uma diminuição significativa na velocidade da reação de epoxidação do cicloexeno, sem que haja conversão completa do *tert*-butil-hidroperóxido em 4 h de reação. Entretanto, devido à dificuldade de reprodutibilidade na preparação (e, conseqüentemente, na atividade catalítica) dos sistemas obtidos quando se utilizam diferentes lotes das sílicas funcionalizadas, ainda não foi possível determinar a vida útil desses catalisadores.

Tabela 3: Efeito do suporte sobre a atividade catalítica de MoO₂(acac)₂ e de Mo(CO)₆

Precursor catalítico ^a	% de conversão					
	20 min	30 min	60 min	90 min	120 min	240 min
Si-Et1/MoO ₂ (acac) ₂		15,9		45,2		71,5
Si-Et1/Mo(CO) ₆		20,0		28,0		34,7
Si-Et2/MoO ₂ (acac) ₂		24,4		59,5		72,1
Si-Et2/Mo(CO) ₆		13,1		n.d.		32,1
MoO ₂ (acac) ₂	73,9		88,7		93,1	100
MoO ₂ (acac) ₂ ^b	90,2		92,2		95,9	
Mo(CO) ₆	64,8		93,8		97,5	100
PBI/MoO ₂ (acac) ₂ ^b	91,0		98,5		100	

^a Resultados obtidos utilizando catalisadores recém preparados. ^b Referência 9a; PBI = polibenzimidazol.

No que se refere à seletividade da reação, apenas cicloexenol e clorocicloexanol (provavelmente oriundo de uma reação paralela entre o epóxido e o 1,2-dicloroetano)

foram detectados como subprodutos. Para os sistemas recém preparados, o menos seletivo foi Si-Et1/Mo(CO)₆, em presença do qual formaram-se cerca de 9% desses subprodutos. O mais seletivo foi Si-Et2/Mo(CO)₆, para o qual a seletividade no epóxido foi de ~100%. Apenas no caso da sílica Si-Et2 não foi detectada a presença, em 4 h de reação, do composto clorado, em presença do catalisador recém preparado. Quando se utilizam catalisadores estocados, qualquer que seja o suporte, tanto a atividade quanto a seletividade são bastante reduzidas. Em nenhum caso foi observada a formação de dióis. Testes preliminares de reciclagem do catalisador (Si-Et/MoO₂(acac)₂) revelam que não há lixiviação de molibdênio, embora a atividade catalítica seja diminuída.

CONCLUSÕES

A heterogeneização de compostos de Mo sobre sílicas funcionalizadas, contendo um ou dois grupos etilenodiamina, produz catalisadores ativos na epoxidação do cicloexeno. Apesar das atividades encontradas serem inferiores às relatadas para sistemas análogos, envolvendo polímeros orgânicos, a não lixiviação de Mo permite antever a possibilidade de reciclagem do catalisador. Algumas diferenças observadas na seletividade em epóxido, quando se varia o suporte (Si-Et1 ou Si-Et2), ainda não foram racionalizadas. As análises por espectroscopia UV-visível indicam a presença de espécies diferentes, sobre a superfície, quando se usa Mo(CO)₆ ou MoO₂(acac)₂. Após contacto com os reagentes, entretanto, apenas espécies de Mo(VI) são detectadas por XPS.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, e ao Carlos André Perez (NUCAT-PEQ-COPPE-UFRJ) pelas análises de XPS.

REFERÊNCIAS

1. G. W. Parshall e S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: the Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, 1992.
2. J. Sobezak e J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.*, 3, 1978, 165.
3. S. Ivanov, R. Boeva e S. Tanielyau, *J. Catal.*, 56, 1979, 150.
4. R. Boeva, S. Kotov e N. I. Jordanov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 24, 1984, 239.
5. D. C. Sherrington e S. Simpson, *J. Catal.*, 161, 1991, 115.
6. S. Bhuduri e H. Khwaja, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 415.
7. T. Tokoyano, M. Nishizawa, T. Kimura e T. M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1985, 3271.
8. T. Brock e D. C. Sherrington, *Polymer*, 33, 1992, 1773.
9. a) M. M. Miller e D. C. Sherrington, *J. Catal.*, 152, 1995, 368; b) idem, 377.
10. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, McKenzie, R. C. Pitkethly e P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87, 1975, 203.
11. A. S. Gonçalves e C. Airolti, *Polyhedron*, 8, 1989, 2901.
12. J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira e C. Airolti, *Colloids Surfaces*, 68, 1992, 261.
13. A. R. Cestari, R. E. Bruns e C. Airolti, *Colloids Surf.*, 117, 1996, 7.
14. E. Garbowski e H. Praliud, em *Les Techniques Physiques d'Étude des Catalyseurs*, ed. B. Imélik e J. C. Védrine, Technip, Paris, 1988, p. 115.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Efeito da Relação Al/V na Síntese de EPDM: Modelagem, Simulação e Análise Experimental

Mônica Caruchinski Haag¹
João Henrique Zimnoch dos Santos²
Argimiro Resende Secchi³
Jairton Dupont⁴

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas reações de polimerização de EPDM, com o sistema catalítico VOCl₃/Al₂Et₃Cl₃, sob diferentes relações molares iniciais de Al/V. A influência deste parâmetro foi estudada no rendimento da reação e nas características dos terpolímeros obtidos (teor de etileno e propileno incorporados e peso molecular) do ponto de vista teórico e experimental.

Teoricamente, através do modelo construído, foi possível realizar a simulação computacional desta reação de terpolimerização, utilizando-se os como base os dados cinéticos publicados. O modelo desenvolvido adequou-se aos resultados observados.

ABSTRACT

At the present work the EPDM polymerization was studied with VOCl₃/Al₂Et₃Cl₃ catalytic system. The initial Al/V molar ratio was varied. The influence of such parameter was studied in the reaction yield, as well as in the terpolymer characteristics (ethylene and diene content and molecular weight). Through the built model we were able to make reaction simulation, employing published kinetic models. The developed model fitted to the observed results.

INTRODUÇÃO

Os elastômeros do tipo EPDM (etileno-propileno-dieno-metileno) são produzidos pela reação de etileno, propileno e dieno, utilizando-se um sistema catalítico tipo Ziegler-Natta.^{1,2} Nestes elastômeros, o dieno possui uma liga dupla não conjugada e não ativa para polimerização. Este sítio olefínico livre fica na cadeia lateral dando a esses polímeros características de excelente resistência ao calor, ao envelhecimento, ao ozônio e a outros reagentes químicos, além de boa tolerância a altos níveis de agentes reforçantes, cargas e plastificantes.³ Por estas características, estes elastômeros encontram aplicação na indústria automobilística, em mantas para impermeabilização de lajes na construção civil, entre outras. Atualmente, sua demanda mundial é de 800.000 toneladas por ano.⁴

¹ Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação, UFRGS

² Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UFRGS

³ Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, UFRGS

⁴ Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, UFRGS

Além da estrutura saturada da cadeia principal, outras propriedades influenciam as características do polímero, a saber, a quantidade de etileno e propileno incorporados; a sequência de distribuição dos monômeros na cadeia; a quantidade e tipo de dieno incorporado e o peso molecular e sua distribuição.⁵ Desta maneira, o estudo das condições reacionais que levarão a diferentes características físico-químicas destes terpolímeros são muito importantes na tecnologia de produção do EPDM.

Os sistemas catalíticos à base de vanádio são os mais utilizados industrialmente para a produção de EPDM. Dentre estes, o sistema catalítico $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ produz uma distribuição de peso molecular estreita dando uma polidispersão em torno de 2,3, característica da existência de apenas um sítio ativo, o que é vantajoso para a aplicação de modelos matemáticos de polimerização.⁶

O objetivo desse trabalho é estudar a influência da relação Al/V na reação de terpolimerização de EPDM, utilizando-se o sistema catalítico $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ e como dieno o ENB (2-etilidenobíciclo(2,2,1)-5-hepteno). A escolha desse dieno reside em seu baixo custo relativo, sua fácil incorporação na poliolefina, além, da alta reatividade de sua segunda insaturação frente à vulcanização.^{7,8}

Do ponto de vista teórico, foi desenvolvido um modelo matemático capaz de descrever o comportamento dinâmico deste sistema ao longo da reação de terpolimerização, sob diferentes condições de concentração de dieno e relação molar Al/V . Experimentalmente, foram realizadas reações de terpolimerização variando-se as condições iniciais, de acordo com o modelo teórico.

EXPERIMENTAL

A parte experimental foi realizada essencialmente com o objetivo de coletar dados para estudar o comportamento do sistema reacional e estimar parâmetros para a modelagem do sistema.

As polimerizações foram realizadas em reator Büchi (2000 cm^3), a pressão de 1,12 bar e temperatura final de 15 $^\circ\text{C}$. A concentração inicial de VOCl_3 foi $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol.cm}^{-3}$, de ENB $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$ e concentração de $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ variou de $9,8 \cdot 10^{-4}$ a $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$. A relação de Al/V inicial ficou compreendida entre 0,5 e 15,0.

A relação etileno/propileno incorporada no polímero foi determinada pelo método ASTM D 3900. A determinação do teor de dieno incorporado ao polímero foi feita medindo-se a absorbância a 810 cm^{-1} (insaturação livre) do ENB, e lendo-se contra uma curva de calibração feita com polímeros de grades comerciais fornecidos pela indústria.

As análises de DSC (15 mg de amostra) foram realizadas em uma faixa de temperatura de 150 a -100 $^\circ\text{C}$. Os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ foram obtidos, utilizando-se como solvente decalina, na temperatura de 135 $^\circ\text{C}$ e aproximadamente 0,04 g de amostra. Para as análises de GPC, uma solução de 0,1% de amostra foi previamente agitada por 1 hora a 170 $^\circ\text{C}$, procedendo-se a análise a 140 $^\circ\text{C}$.

MODELO TEÓRICO

A modelagem e simulação da reação de terpolimerização de EPDM, está baseada em dados cinéticos obtidos experimentalmente por diversos autores.⁹⁻¹²

Na Tabela I a seguir temos a cinética na qual foi baseada a construção do modelo matemático.

Reação	Cte	Taxa de reação
ativação	k_a	$C_1 \xrightarrow{k_a} C_2$
desativação	com dieno k_{x3}	$C_1 + M_3 \xrightarrow{k_{x3}} D$
iniciação	com etileno k_{y1}	$C_2 + M_1 \xrightarrow{k_{y1}} P_1$
de cadeia	com propileno k_{y2}	$C_2 + M_2 \xrightarrow{k_{y2}} Q_1$
propagação	etileno k_{11}	$P_i + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P_{i+1}$
de	k_{12}	$P_i + M_2 \xrightarrow{k_{12}} Q_{i+1}$
cadeia	k_{13}	$P_i + M_3 \xrightarrow{k_{13}} R_{i+1}$
	propileno k_{21}	$Q_i + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P_{i+1}$
	k_{22}	$Q_i + M_2 \xrightarrow{k_{22}} Q_{i+1}$
	k_{23}	$Q_i + M_3 \xrightarrow{k_{23}} R_{i+1}$
	dieno k_{31}	$R_i + M_1 \xrightarrow{k_{31}} P_{i+1}$
	k_{32}	$R_i + M_2 \xrightarrow{k_{32}} Q_{i+1}$
transferência de	propileno k_{trm2}	$P_i + M_2 \xrightarrow{k_{trm2}} U_i + Q_i^*$
cadeia	atquil-Al k_{tr2}	$P_i + Al \xrightarrow{k_{tr2}} U_i + P_i^*$
terminação	desativação k_t	$P_i \xrightarrow{k_t} U_i + D^*$
de cadeia	com dieno k_{tm3}	$P_i + M_3 \xrightarrow{k_{tm3}} U_{i+1} + D^*$
	com propileno k_{tm2}	$P_i + M_2 \xrightarrow{k_{tm2}} U_{i+1} + D^*$

Tabela I. Reações e constantes do modelo cinético base para o modelo matemático.

* reações similares ocorrem com a espécie Q_i e R_i .

** os índices 1, 2, 3 referem-se aos monômeros etileno, propileno e dieno respectivamente.

O modelo matemático fundamenta-se nos balanços de massa e de energia da reação de terpolimerização e foram realizados com base no esquema da Figura 1.

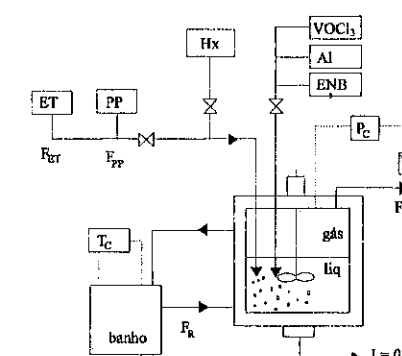


Figura 1. Esquema para a construção do modelo matemático. Onde: F_{ET} , F_{PP} , F_G , F_P e L são as vazões de etileno, propileno, de saída de gás, de refrigerante e saída de líquido respectivamente. P_C e T_C são os controladores de pressão e temperatura.

A construção do modelo matemático foi realizada, considerando que a fase gasosa (ET e PP) é operada continuamente e a fase líquida (hexano (Hx) com $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (Al), VOCl_3 e ENB) em batelada ($L=0$); o controle da pressão interna (P_T) é feito pela vazão de saída do gás F_G ; o controle da temperatura interna do banho termostático (T_B) pela temperatura especificada (T_{SET}). O volume da fase líquida e gasosa foram mantidos constantes.

A partir desta considerações foi feito o balanço de massa nas fases gasosa e líquida do reator. O balanço de massa na fase gasosa foi realizado para cada componente gasoso do sistema (etileno e propileno) e para o solvente, devido a sua pressão de vapor. Na equação 1 temos este balanço para o monômero etileno (M_{ETG}).

$$\frac{dM_{ETQ}}{dt} = \frac{F_{ET}}{V_G} M_{ETP} - k_{a_{ET}} \frac{V_L}{V_G} (M_{ETBQ} - M_{ETL}) - \frac{F_G}{V_G} M_{ETGS} \quad (1)$$

O balanço de massa na fase líquida do reator é feito utilizando-se a cinética de terpolimerização e fazendo-se o balanço de massa para cada componente. O consumo do monômero dieno (M_{DI}), adicionado em batelada, é dado pelas reações de desativação, propagação e terminação.

$$\frac{dM_{DI}}{dt} = -M_{DI} (k_{13} P^0 + k_{23} Q^0 + k_{33} C_1 + k_{m3} (P^0 + Q^0 + R^0)) \quad (2)$$

Para a fase líquida são avaliadas as concentrações das cadeias poliméricas (momentos de ordem zero) em formação no meio reacional, isto é, "vivas" terminadas em etileno (P^0), propileno (Q^0) e dieno (R^0) e das concentrações de cadeias poliméricas já terminadas, "mortas", U^0 . Estas equações estão definidas abaixo, sendo as constantes α , β , γ e η apresentadas no Anexo.

$$\begin{aligned} \frac{dP^0}{dt} &= k_{y1} C_2 M_{ETL} + k_{r2} \left(\frac{Al_{(0)}}{V_{(0)}} - 1 \right) (P^0 + Q^0 + R^0) \\ &+ k_{21} M_{ETL} Q^0 + k_{31} M_{ETL} R^0 - P^0 \alpha \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ^0}{dt} &= k_{y2} C_2 M_{PPL} + k_{rm2} M_{PPL} (P^0 + Q^0 + R^0) \\ &+ k_{12} M_{PPL} P^0 + k_{32} M_{PPL} R^0 - \beta Q^0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dR^0}{dt} = k_{13} P^0 M_{DI} + k_{23} Q^0 M_{DI} - R^0 \gamma \quad (5)$$

$$\frac{dU^0}{dt} = (P^0 + Q^0 + R^0) \eta \quad (6)$$

Os momentos de ordem superior são deduzidos de maneira semelhante com o objetivo de obtermos os pesos moleculares médios numeral e ponderal e a polidispersão do polímero.

De acordo com os momentos de distribuição de peso molecular¹³, podemos deduzir para um terpolímero:

$$S_i = P_i + Q_i + R_i + U_i \quad (7)$$

O momento de ordem k (S^k) é dado por :

$$S^k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k (P_i + Q_i + R_i + U_i) = P^k + Q^k + R^k + U^k \quad (8)$$

Com base nos momentos S^0 , S^1 e S^2 , podemos finalmente calcular o peso molecular médio numeral (\overline{mn}) e o ponderal (\overline{mw}), além da polidispersão (PD).

$$\overline{mw} = w \frac{S^2}{S^1} \quad (9) \quad \overline{mn} = w \frac{S^1}{S^0} \quad (10)$$

$$w = xP_{ET} \overline{M}_{ET} + xP_{PP} \overline{M}_{PP} + xP_{ENB} \overline{M}_{ENB} \quad (11)$$

onde w representa o peso molecular médio do monômero na cadeia polimérica.

$$PD = \frac{\overline{mw}}{\overline{mn}} = \frac{S^0 S^2}{(S^1)^2} \quad (12)$$

A concentração mássica de polímero no meio reacional (Conc) pode ser calculada pela seguinte equação:

$$Conc = (P^0 + Q^0 + R^0 + U^0) \overline{mn} \quad (13)$$

Para completar o modelo ainda são necessárias as equações do balanço energético no reator, na camisa e trocador, equações de controle da pressão e as equações das propriedades físicas dos componentes do sistema, totalizando 64 equações.

O sistema de equações de que é composto o modelo foi integrado empregando-se o método de Runge-Kutta de 3ª ordem semi-implícito, que faz parte de um pacote de integração (Stiff3)¹⁴, em computadores do tipo 486/Pentium em sistema operacional DOS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações iniciais de reagentes foram estabelecidas como condições iniciais para a resolução do modelo para o qual as constantes cinéticas foram estimadas, utilizando-se o método dos mínimos quadrados, onde as estimativas iniciais foram as constantes cinéticas extraídas da literatura.⁹⁻¹³

Na Figura 2 podemos ver o rendimento previsto pelo modelo e o obtido experimentalmente obtidos nos diversos tempos de reação, utilizando estas condições reacionais.

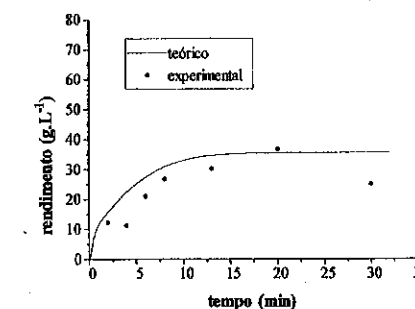


Figura 2. Rendimento teórico e experimental obtidos, nas condições de $Al/V = 8,3$ e $[ENB] = 1,8.10^{-3}$.

Como podemos ver pelo gráfico de rendimento, a reação acaba em 15 min de reação para estas condições reacionais.

Experimentalmente, nas frações de polímero coletadas, e teoricamente, podemos ver que a composição cumulativa de etileno permaneceu constante durante todo o tempo de reação (Figura 3). Esta homogeneidade de composição é característica deste sistema reacional que trabalha com concentrações constantes de monômeros.

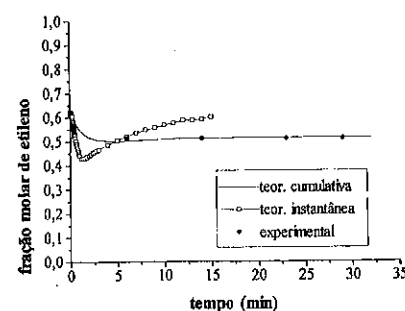


Figura 3. Teor de etileno incorporado no polímero teórico e experimental, nas condições de $Al/V = 8,3$ e $[ENB] = 1,8 \cdot 10^{-3}$.

A composição instantânea teórica do polímero no meio reacional mostra a existência de um problema de transferência de massa, pois temos uma queda na incorporação de etileno no início da reação, provavelmente devido à maior reatividade deste

monômero, o que faz com que falte substrato no meio reacional acarretando uma menor incorporação momentânea de etileno.

A partir do ajuste das constantes cinéticas para estas condições iniciais, partiu-se para a avaliação do efeito da variação da relação molar inicial Al/V tanto no modelo matemático como nas reações de terpolimerização.

Influência da Relação Inicial Al/V

Nas condições operacionais estudadas a relação molar inicial Al/V foi variada de 0,5 a 15,0, utilizando-se uma concentração constante de dieno ($1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$). Para uma relação Al/V inferior a 2 não ocorre reação, o que confirma os dados da literatura de que é preciso no mínimo duas moléculas de alquilalumínio para uma molécula de catalisador.³ No intervalo de razão molar Al/V de 2 a 8, verificamos um aumento de rendimento de polímero, mas após este valor esse atinge um patamar constante. Isto deve-se provavelmente ao equilíbrio entre as reações de ativação e desativação das espécies catalíticas.

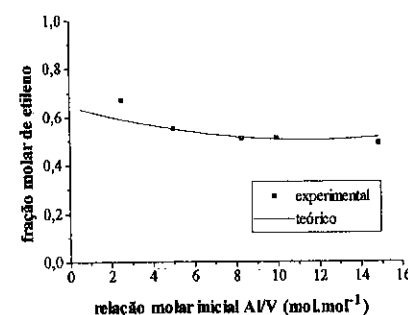


Figura 4. Variação da quantidade de etileno incorporada no polímero em função da relação molar Al/V inicial.

Com a variação da relação Al/V temos a variação da quantidade de etileno incorporada no polímero (Figura 4). Quando aumentamos a relação molar até

8 a taxa de incorporação de etileno permanece praticamente constante. Para relações molares Al/V próximas a 2 podemos ter a influência do alquilalumínio na incorporação dos monômeros.¹⁵ A simulação obteve para todos os casos, após 30 min., uma quantidade de etileno incorporada aproximadamente constante, de acordo com o observado experimentalmente.

Na Tabela II a seguir apresentamos algumas características dos polímeros produzidos.

Tabela II. Características físico-químicas dos polímeros produzidos.

nº	Al/V	número iodo	$M_v \cdot 10^6$ u.m.a.	T_g (°C)
1	2,5	20	1,3	-41
2	5	27	-	-41
3	8,3	25	1,1	-39
4	10	29	-	-44
5	15	28	0,7	-40

A T_g destes polímeros é função da quantidade de etileno e propileno incorporados,³ e neste caso manteve-se dentro da faixa de -39 a -44°C, coerente com a quantidade de etileno destes polímeros. Em relação a tabela acima podemos notar que ao aumentarmos a relação Al/V de 8,3 para 15 temos uma

diminuição do peso molecular médio viscosimétrico, o que pode também ser observado na simulação dinâmica através do peso molecular médio ponderal (Figura 5).

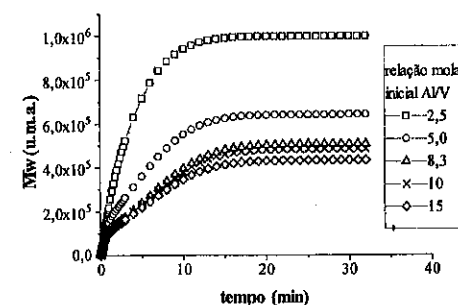


Figura 5. Variação da quantidade de etileno incorporada no polímero em função da relação molar Al/V inicial.

O aumento da relação Al/V de 2,5 a 8 no modelo teórico leva à diminuição do peso molecular médio ponderal devido ao aumento das reações de transferência com o alquilalumínio, confirmando os dados da Tabela II.

CONCLUSÕES

Relações molares Al/V até 8 aumentam o rendimento da reação, pelo crescimento do número de espécies ativas para a polimerização. Para razões superiores a 8, o rendimento permanece constante.

O teor de etileno incorporado permaneceu constante nas relações molares Al/V acima de 5 estudadas.

O peso molecular do polímero formado diminui ao aumentarmos a relação molar Al/V , tendo em vista as reações de transferência com o alquilalumínio. Este comportamento também pode ser observado através do modelo proposto.

O modelo teórico proposto, que descreve completamente a reação de terpolimerização de EPDM, foi capaz de prever o efeito da variação da relação Al/V no meio reacional no teor de etileno incorporado e no peso molecular do polímero obtido.

ANEXO

$Al_{(0)}/V_{(0)}$ = relação molar inicial Al/V.

kl_{ET} = coeficiente de transferência volumétrica de massa do etileno na fase líquida.

F_{ET} = vazão volumétrica de etileno no reator.

V_G = volume da fase gasosa.

$$\alpha = (k_{r2}(\frac{Al_{(0)}}{V_{(0)}} - 1) + k_i + (k_{im2} + k_{im2} + k_{12})M_{PPL} + (k_{13} + k_{im3})M_{DI})$$

$$\beta = (k_{r2}(\frac{Al_{(0)}}{V_{(0)}} - 1) + k_i + (k_{im2} + k_{im2})M_{PPL} + k_{21}M_{ETL} + (k_{23} + k_{im3})M_{DI})$$

$$\gamma = (k_{r2}(\frac{Al_{(0)}}{V_{(0)}} - 1) + k_i + (k_{im2} + k_{im2} + k_{32})M_{PPL} + k_{31}M_{ETL} + k_{im3}M_{DI})$$

$$\eta = (k_{r2}(\frac{Al_{(0)}}{V_{(0)}} - 1) + k_i + k_{im3}M_{DI} + (k_{im2} + k_{im2})M_{PPL})$$

AGRADECIMENTOS

FAPERGS, CNPq, D.S.M Elastomers. (Ex-Nitriflex)

REFERÊNCIAS

- [1] K. Ziegler, BRIT. PATENT 908,032 (1963), *Chem Abstr.*, **1963**, 58, 7 (1963).
- [2] G. Natta e G. Boschi, ITAL. PATENT 691.945. (1967), *Chem. Abstr.*, **1967**, 66, 7 (1967).
- [3] G. V. Strate, em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed. H. F. Mark, Wiley, New York, 1986, pp 522-564.
- [4] M. Dolatkhan, H. Cramail e A. Defieux, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 289
- [5] N. P. Cheremisinoff, *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, **1992**, 713.
- [6] F. P. Baldwin e G. V. Strate, *Rubber Chem. Tech.*, **1972**, 709.
- [7] E. J. Borg, em *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 1979, pp 495-498.
- [8] S. Cesca, *Macromol. Rev.*, **1975**, 5.
- [9] Y. B. Podolnyi, G. Solovyeva e Y. Komenev, *Poly. Sci. USSR*, **1974**, 3224.
- [10] V. N. Pronyayev, I. D. Afanasev e G. A. Kovaleva, *Polym. Sci. USSR*, **1985**, 1448.
- [11] C. Cozewith, *AIChE Journal*, **1988**, 272.
- [12] C. Cozewith, G. V. Strate e S. Ju, *Macromolecules*, **1988**, 3360.
- [13] W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem.*, **1972**, 1
- [14] J. Villadsen e M. L. Michelsen, em *Solution of Differential Equations by Polynomial Approximation*, PenticeHall, New Jersey, **1978**.
- [15] C. Cozewith, 73^a *AIChE Meeting*, Chicago, **1980**

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Estudo Catalítico da Polimerização Oxidativa em Sistemas Alquínicos Através da Utilização de Óleo de Linhaça.

Simoni M. Plentz Meneghetti¹
 Michèle Oberson de Souza¹
 Roberto Fernando de Souza¹
 Adriano Lisboa Monteiro¹

RESUMO

As resinas alquínicas, amplamente empregadas na indústria de tintas, formam, através de um processo catalítico de polimerização oxidativa, películas protetoras. Realizou-se um estudo comparativo entre os catalisadores octoatos de cobalto, chumbo e zircônio na reação de polimerização oxidativa de óleo de linhaça, resina considerada como modelo de sistemas alquínicos. Mostrou-se que existem teores adequados para a utilização desses catalisadores e que o catalisador de cobalto atua, principalmente, sobre a etapa de oxidação, enquanto os catalisadores de chumbo e zircônio atuam, principalmente, sobre a etapa de polimerização. Nas condições de reação avaliadas, o catalisador de zircônio apresentou eficiência superior ao catalisador de chumbo, podendo oferecer uma oportunidade de substituição ao chumbo, nas aplicações industriais, eliminando problemas toxicológicos oriundos da utilização desse último.

ABSTRACT

Alkydic resins, largely used in paint industry, constitute protective films by a catalytic oxidative polymerization process. A comparative study between cobalt, lead and zirconium octoates in the oxidative polymerization of linseed oil has been done since this resin is considered as a model to alkydic system. It has been showed that adequate quantities of these catalysts should be used. The cobalt catalyst acts mostly in the oxidation step and the lead and zirconium ones in the polymerization step. Under the same reaction conditions zirconium catalyst is more efficient than lead, enabling the potential substitution of the last one in industrial applications erasing toxicological problems associated with this heavy metal.

INTRODUÇÃO

O processo de cura de resinas que têm em sua composição ácidos graxos de cadeia insaturada (caso das resinas alquínicas), tecnologicamente conhecido por secagem, pode ocorrer através de um processo de reação da porção olefínica da cadeia do ácido graxo com oxigênio do ar, num fenômeno conhecido como polimerização oxidativa. Este processo pode ser catalisado por metais onde destaca-se a utilização, na forma de sais solúveis, de metais representativos e de transição. Admite-se que a porção olefínica da

¹ Instituto de Química da UFRGS

cadeia do ácido graxo sofre uma série de reações, que levam as ligações duplas carbono-carbono a transformarem-se em ligações simples do tipo C-C, C-O-C e C-O-O-C.

Nesse estudo foi utilizado o óleo de linhaça como modelo, por conter os mesmos tipos de grupamentos funcionais envolvidos no processo de cura das resinas alquídicas (fig.1) além de apresentar baixa viscosidade permitindo o uso de técnicas de caracterização em meio líquido.

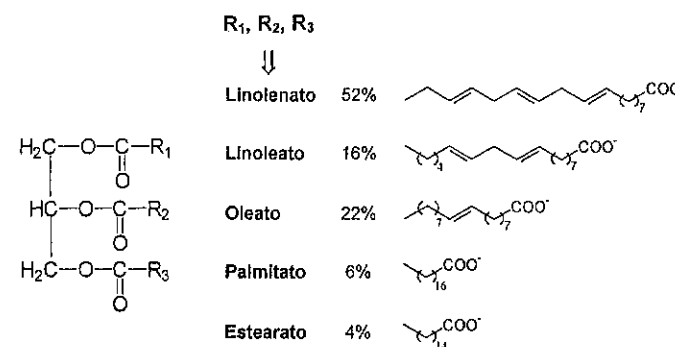


Figura 1. Estrutura do óleo de linhaça

Os catalisadores empregados na polimerização oxidativa de sistemas insaturados são, frequentemente, carboxilatos de metais representativos ou de transição, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico¹. Nesse trabalho serão avaliados como catalisadores os octoatos de cobalto e de chumbo por serem os sais metálicos mais usados nos processos industriais e o octoato de zircônio, uma vez que oferece uma alternativa para substituição do complexo de chumbo, já que este último, por questões toxicológicas, tende a ter seu uso minimizado².

O presente trabalho tem como objetivo ampliar conhecimentos científicos sobre o sistema de cura de resinas alquídicas enfatizando os estudos cinéticos envolvidos nestas reações e procurando informações sistematizadas podendo levar a propostas mecanísticas.

As técnicas analíticas empregadas com objetivo de monitorar comparativamente a atuação, em termos cinéticos, dos diferentes catalisadores em diversas concentrações na forma isolada ou combinada incluíram:

- teste de viscosidade cinemática para acompanhar a evolução da reação em função do tempo, uma vez que o aumento de viscosidade traduz o aumento de peso molecular (M_w) do sistema;

- análises por cromatografia de permeação em gel (GPC) visando validar as medidas de viscosidade como metodologia para acompanhamento da polimerização oxidativa;

- análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho visando acompanhar a evolução das bandas de absorção que traduzem, no meio reacional, a formação de hidroperóxidos e também o consumo das insaturações *cis* e a formação de ligações insaturadas *trans* e conjugadas *trans,trans*;

- análises por cromatografia gasosa para avaliar a taxa de ataque ao substrato, indiretamente, através da determinação do percentual de ácidos graxos que não tenham sofrido ataque.

EXPERIMENTAL

O óleo de linhaça empregado foi fornecido por Pindorama e tem um grau de pureza próximo a 100%. O octoato de cobalto, de chumbo e de zircônio (fornecidos pela empresa Miracema) apresentam respectivamente os seguintes teores em metal: 12% Co, 36% Pb e 18% Zr.

As reações foram realizadas com 500 g de óleo na presença de 1,39 a 10,10g de catalisador em um reator de vidro (1 L, 4 bocas), numa temperatura constante de 60°C, com burbulhamento de ar sintético (White Martins, 20% oxigênio, 200mL/min.) através da massa reacional, sob agitação mecânica (1100 rpm). Durante as 23 horas de reação 11 alíquotas foram extraídas e analisadas.

A nomenclatura utilizada na descrição dos testes é baseada na seguinte representação: $M(x)$ onde M representa a espécie metálica do octoato utilizado e x o número de milimoles de catalisador empregados por 500g de óleo.

A viscosidade cinemática foi determinada com viscosímetro de Ostwald (Cannon-Fenske nº400) a 60°C.

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Perkin-Elmer modelo 1750). As amostras foram injetadas entre janelas de KBr com espessador de 0,025mm, após prévia diluição em tetracloreto de carbono (P.A.) na proporção de 1g amostra/ 0,5g solvente.

As análises por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) foram obtidas utilizando um cromatógrafo líquido (Perkin-Elmer, série Sigma 3B). As amostras foram diluídas, na concentração de 0,15g/15mL de tetrahidrofurano (grau cromatográfico) previamente filtrado e degaseificado. Desta solução foram injetadas no cromatógrafo 100µL. As condições de análise foram: Colunas: 10⁴, 10³, 10² e 50Å; detetor: índice de refração, eluente THF, temperatura: 25 ± 1°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência da Concentração do Catalisador a base de Cobalto

O octoato de cobalto é o catalisador de oxidação mais empregado na indústria de tintas, sendo que a quantidade média recomendada para ser utilizada é de 6 mmols de complexo por 500g de óleo de linhaça. Essa quantidade foi tomada como ponto inicial de estudo, e foi comparada com sistemas com teor de catalisador inferior e superior. O experimento sem catalisador serve como referência para avaliação do desempenho dos demais experimentos.

Os resultados de variação da viscosidade cinemática em função do tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e óleo de linhaça sem catalisador apresentados na figura 2A mostram o aumento exponencial da viscosidade com o tempo de reação.

A representação gráfica dos valores de logaritmo natural de viscosidade com o tempo de reação (figura 2B) permitiu evidenciar para cada experimento duas retas de inclinação distintas. Pode-se então separar esses resultados através da divisão do fenômeno de polimerização oxidativa em duas etapas: a etapa de oxidação (0 a 12 horas de reação) e de polimerização (12 a 23 horas de reação). Essa divisão do processo em duas etapas (que podem parcialmente se sobrepor) está de acordo com o mecanismo clássico proposto por Sheldon³ e Frankel⁴.

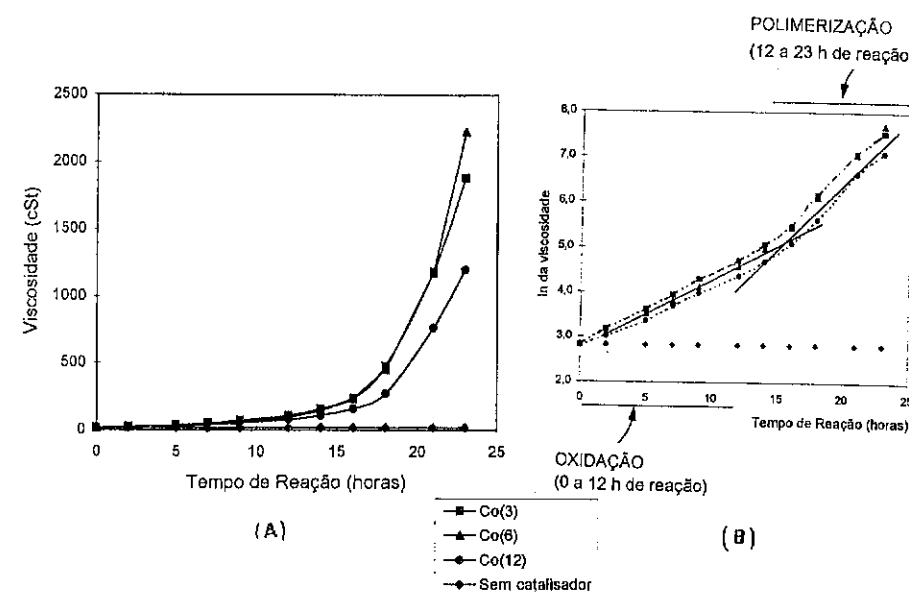


Figura 2: Variação da viscosidade cinemática (A) e do ln da viscosidade (B) em função do tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador ($T=60^{\circ}\text{C}$).

Analisando os resultados da tabela 1 onde estão apresentados as constantes aparentes de velocidade (k) obtidas pelo cálculo das inclinações das retas do tipo $\ln \eta = k t$ da figura 2B, verifica-se que todas as concentrações de catalisador a base de cobalto permitem o aumento das velocidades das reações de oxidação e polimerização em comparação ao experimento sem catalisador.

Tabela 1: Constantes aparentes de velocidade (k), relativas aos resultados de $\ln(\text{viscosidade})$ em função do tempo, obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.

Catalisador	$k_{\text{ox}} \times 10^2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ (Etapa de Oxidação)	$k_{\text{pol}} \times 10^2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ Etapa de Polimerização
sem catalisador	0	0
Co(3)	$15,7 \pm 0,2$	$29,7 \pm 1,5$
Co(6)	$14,6 \pm 0,2$	$32,0 \pm 0,2$
Co(12)	$13,0 \pm 0,4$	$29,4 \pm 1,5$

Para a etapa de oxidação, a velocidade aumenta quando a concentração de cobalto diminui e para a polimerização a velocidade máxima é obtida para o experimento Co(6). Esses valores mostram que o uso de uma concentração elevada de cobalto prejudica tanto a etapa de oxidação quanto de polimerização. Cabe salientar que na etapa de polimerização os valores das constantes de velocidade para Co(3) e Co(6) são semelhantes, porém o desempenho apresentado por Co(12) na etapa de oxidação influi significativamente nos resultados finais de viscosidade. De fato, a figura 2A mostra que enquanto Co(12) exibe, a 23 horas de reação, uma viscosidade de 1200 cSt, para Co(3) e Co(6) os valores são de 2226 cSt e 1884 cSt respectivamente. Este comportamento, observado para Co(12), está de acordo com a proposição de Sheldon e colaboradores^{3,5}, que prevê uma inibição da catálise quando do uso de metais de transição em excesso. Nas reações de polimerização oxidativa os metais em baixo estado de oxidação e presentes em excesso tendem a reagir com os grupamentos alquilperóxido formados no meio, comprometendo a sequência reacional.

Influência da Natureza do Catalisador

Embora na indústria de tintas os catalisadores de polimerização oxidativa utilizados sejam empregados combinados, mostrou-se necessário sua avaliação individual para que fosse efetuado um estudo comparativo. As concentrações de catalisador à base de chumbo e zircônio foram escolhidas de acordo com as especificações industriais (Pb(18) e Zr(18)).

Acompanhou-se em função do tempo, a banda de absorção no infravermelho em torno de 3472 cm^{-1} (ν_{OH}) que traduz a presença de hidroperóxidos no meio reacional (fig. 3A e B).

Observa-se que Zr(18) não exibe evolução reacional durante o período observado enquanto o experimento conduzido com Co(6) apresenta desempenho superior ao conduzido com Pb(18), sendo que a evolução da absorbância desses dois últimos é linear. Para a etapa de polimerização as curvas apresentam um máximo para Co(6) e Pb(18) entre 18 e 22 horas de reação, porém para o experimento Pb(18) o máximo não ficou tão bem definido. A formação desses pontos de máximo traduzem a predominância de reação de consumo de hidroperóxidos ou a diminuição na velocidade de formação desses grupamentos, mostrando uma evolução diferenciada do sistema dependendo da natureza do catalisador. Os resultados obtidos com Pb(18) podem traduzir uma eficiência inferior deste catalisador ou podem ser devidos à diminuição da concentração de chumbo no meio

reacional, comprovado pela formação de material insolúvel observada. Salienta-se que a presença de Zr(18) não proporcionou durante as 24 primeiras horas de reação a evolução do sistema reacional, o que está de acordo com vários trabalhos publicados, que indicam que o zircônio não participa do processo a nível da reação de oxi-redução⁶⁻⁹.

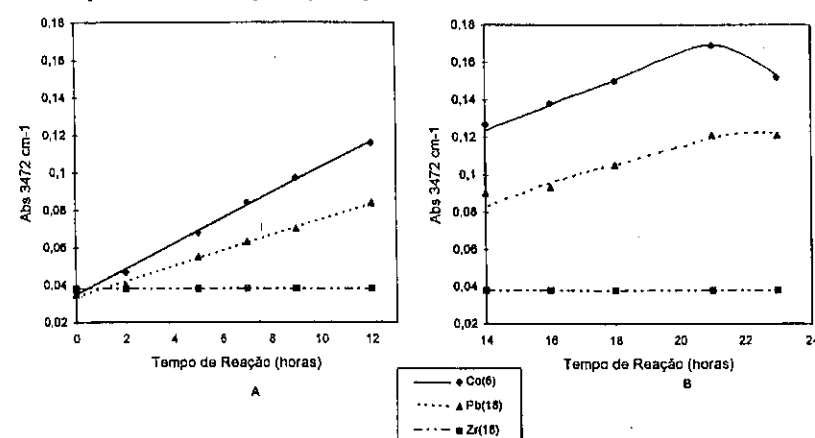


Figura 3 : Variação da absorção a 3472cm⁻¹ em função do tempo para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18); A e B para as etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

A influência da natureza do catalisador foi também observada pelo acompanhamento das bandas de absorção relativas ao desaparecimento das duplas ligações carbono-carbono assim como pelas medidas de viscosidade¹⁰, corroborando as afirmações acima apresentadas.

Influência do Uso Combinado dos Catalisadores de Cobalto e de Chumbo ou Zircônio

A combinação de quantidades dos catalisadores já testados individualmente, quais sejam Co(6)Pb(18) e Co(6)Zr(18), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18) foram avaliados afim de indentificar o papel dos catalisadores em relação às duas etapas da polimerização oxidativa e observar se o efeito da presença de excesso de cobalto, que como já foi visto, prejudica a evolução do meio reacional.

Na tabela 2 estão apresentados os valores das constantes de velocidade k obtidas a partir dos testes de viscosidade efetuados em função do tempo de reação (os valores de k são os valores das inclinações das retas obtidas quando representa-se a variação do logaritmo da viscosidade em função do tempo).

Tabela 2: Constantes aparentes de velocidade (k), relativas aos resultados de ln(viscosidade) em função do tempo, obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18) e Co(12), Co(12)Pb(18), Co(12)Zr(18).

Catalisador	$k_{oxi} \times 10^2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ (Etapa de Oxidação)	$k_{pol} \times 10^2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ (Etapa de Polimerização)
Co(6)	14,6±0,2	32,0±0,2
Co(6)Pb(18)	13,1±0,3	23,9±1,7
Co(6)Zr(18)	17,5±0,5	35,0±2,0
Co(12)	13,0±0,4	29,4±1,5
Co(12)Pb(18)	12,5±0,3	25,1±1,9
Co(12)Zr(18)	10,2±1,0	23,6±3,0

Esses resultados mostram que a combinação do octoato de cobalto com o octoato de chumbo não leva a efeitos maiores do que os obtidos com o catalisador a base de cobalto empregado sozinho, em termos de aumento da viscosidade. Além disso para esses experimentos os resultados para a etapa de oxidação são próximos enquanto os valores para a etapa de polimerização apresentam diferenças maiores. Em relação à combinação dos catalisadores a base de cobalto e zircônio, esses resultados evidenciam que o efeito da combinação é diferente dependendo da concentração de octoato utilizada. Se o catalisador Co(12) é combinado ao catalisador Zr(18) os valores de k_{oxi} e k_{pol} são inferiores aos valores correspondentes obtidos quando Co(12) é usado sozinho. Mas se esse mesmo catalisador, Zr(18), é combinado com Co(6) o efeito obtido em relação à evolução da viscosidade no meio reacional é aumentado.

Considerando ainda Co(6) e a combinação Co(6)Zr(18) os aumentos observados, nos valores de k (14,6 pra 17,5 para k_{oxi} e 32,0 para 35,0 para k_{pol}), apresentam um efeito interessante dessa combinação, lembrando que quando usado sozinho Zr(18) não apresentou nenhuma eficiência. Trata-se de um caso de efeito sinérgico uma vez que o aumento de atividade não pode ser atribuído à soma dos efeitos dos catalisadores empregados independentemente.

Os estudos através de espectroscopia infravermelho corroboram as observações feitas através da medida da viscosidade: o catalisador de cobalto atua fortemente durante as primeiras horas de reação (etapa de oxidação) enquanto o catalisador de zircônio atua na etapa subsequente, de polimerização. Observou-se por infravermelho a decomposição de hidroperóxidos catalisada por cobalto e a posterior polimerização destas espécies intermediárias pelo zircônio (ou chumbo).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos permitem afirmar que há necessidade da utilização de catalisadores que viabilizem o processo de polimerização oxidativa, no tipo de sistema avaliado, com objetivo torná-lo aplicável industrialmente. O catalisador octoato de cobalto deve ser utilizado em concentrações apropriadas para atuar durante a etapa de oxidação, pois, se utilizado em excesso, a sequência reacional fica comprometida.

Quando usou-se o octoato de chumbo, na forma individual ou combinado com o octoato de cobalto, observou-se a formação de material insolúvel no meio reacional podendo explicar sua eficiência limitada.

O octoato de zircônio se mostrou eficiente quando associado ao octoato de cobalto, provocando um aumento significativo da viscosidade e por consequência peso molecular do sistema. Os resultados obtidos com diferentes técnicas mostram que o processo de formação de filme é complexo, envolvendo uma etapa inicial de oxidação (catalisada por cobalto) e uma etapa posterior de polimerização (catalisada por zircônio ou chumbo).

Esses resultados mostram o potencial do octoato de zircônio para ser um substituinte do octoato de chumbo na indústria de fabricação de tintas a fim de minimizar os problemas toxicológicos associados a este último.

REFERÊNCIAS

- 1 - Buono, F.J.; Feldman, M.L.; In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, 3ª ed.; John Wiley, New York, 1981, 35.
- 2 - Bieleman, J.H.; *Pittura e Vernice*, 1989, 9, 8.
- 3 - Sheldon, R.A.; Kochi, J.K.; *Adv. Catal.*, 1976, 50, 272.
- 4 - Frankel, E.N.; *Prog. Lipid. Res.*, 1980, 22, 1.
- 5 - Sheldon, R.A.; Kochi, J.K.; *Metal-catalyzed Oxidation of organic compounds*; 1ª ed., Academic Press, New York, 1981.
- 6 - Fazenda, J.M.R.; *Tintas e Vernizes - Ciencia e Tecnologia*, 1ª ed., São Paulo, 1993.
- 7 - Skalsky, J.; *Prog. Org. Coat.*, 1976, 4, 137.
- 8 - Middleniss, R.G.; Olszanski, D.J.; *American paint & Coating Journal*, 1993, 78, 35.
- 9 - Mower, K.; *Polymers Paint Colour J.*, 1991, 86.
- 10 - Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 03, 1996.

AGRADECIMENTOS

TINTAS RENNER S.A. / RENNER DUPONT; Finep/PADCT; RHAE

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Ciclodimerização de Diolefinas Catalisada por Complexo de Ferro em Meio Bifásico

* Roberto Fernando de SOUZA¹

* Rosane Angélica LIGABUE²

* Paulo André Souto Mayor REIS³

RESUMO

A ciclodimerização de diolefinas ocorre utilizando-se um complexo de ferro solúvel em líquidos iônicos, conhecidos como sais fundidos. Neste trabalho são apresentados os estudos da reatividade do 1,3-butadieno e do isopreno em presença do complexo $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$ (2) dissolvido em sais a base do cátion 1-butil-3-metil-imidazol, BMI.X (1), onde $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, BF_4^- associado a Zn metálico, AlEt_2Cl ou BuLi como redutor químico. O sistema complexo de ferro $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$ (2) / Zn metálico dissolvidos em ambos os sais fundidos apresentou altas atividades: 4,3 a 23,9 min^{-1} em um intervalo de temperatura de 10 a 50 °C na ciclodimerização do 1,3-butadieno e de 11 a 12 min^{-1} a temperatura de 30 °C na ciclodimerização do isopreno. Os produtos obtidos são essencialmente ciclodímeros: 4-vinilciclohexeno (100%) na ciclodimerização do 1,3-butadieno e uma mistura de isômeros 1,4 e 2,4-dimetil-4-vinilciclohexeno (92%) e 1,4 e 2,4-dimetil limoneno (8%). Os produtos de reação são imiscíveis com os sais fundidos e são separados do catalisador por simples decantação.

ABSTRACT

The cyclodimerization of diolefins is performed using iron complexes dissolved in ionic liquids which are known as molten salts. In this work are shown studies on the reactivity of 1,3-butadiene and of isoprene in presence of complex $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$ (2) dissolved in salts 1-butyl-3-methyl-imidazole, BMI.X (1), where $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, BF_4^- associated with metallic Zn, AlEt_2Cl or BuLi as chemical reductor. The system $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2$ (2)/Zn metallic dissolved in both molten salts showed high activities: 4,3 a 23,9 min^{-1} in temperature range of 10 to 50 °C, in cyclodimerization of 1,3-butadiene and of 11 to 12 min^{-1} at 30 °C in cyclodimerization of isoprene. The products are essentially cyclodimers: 4-vinylcyclohexene (100%) from 1,3-butadiene and a mixture of 1,4 and 2,4-dimethyl-4-vinylcyclohexene (92%) and 1,4 and 2,4-dimethyl limonene (8%) from isoprene. The reaction products settle and are separated from the molten salts by simple decantation.

¹Professor Adjunto, Instituto de Química, UFRGS

²Estudante de Doutorado, Instituto de Química, UNESP

³Bolsista de Iniciação Científica, Instituto de Química, UFRGS

1. INTRODUÇÃO

A ciclodimerização seletiva de dienos tem sido objeto de grande interesse científico e tecnológico, no qual a catálise por compostos de coordenação tem um papel destacado [1,2].

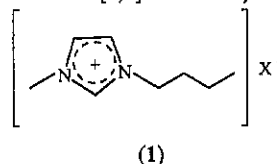
A ciclodimerização do 1,3-butadieno tem gerado um interesse crescente como processo de aproveitamento de excedentes deste composto, obtido industrialmente como subproduto do craqueamento da nafta. A ciclodimerização do 1,3-butadieno a 4-vinilcicloexeno (VCH) em meio heterogêneo, seguido por uma oxidação do VCH à estireno é um processo utilizado industrialmente pela Dow Chemical, Midland / US [3].

Muitos complexos de coordenação mostraram-se ativos na ciclodimerização de diolefinas em meio homogêneo, sendo que em diversos casos constituíram-se sistemas altamente ativos e seletivos operando em condições suaves, como por exemplo a ciclodimerização do butadieno a VCH empregando complexos de ferro [2].

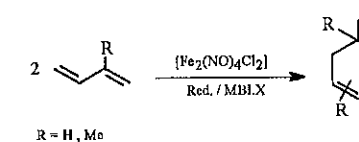
Apesar do grande número de trabalhos descritos na transformação seletiva do 1,3-butadieno a VCH em fase homogênea [4,5] continuam existindo problemas tais como conversões limitadas ou seletividades indesejadas, dependendo do caso, bem como a principal desvantagem tecnológica que é a separação do catalisador dos produtos reacionais, sobretudo quando se leva em conta que em sistemas homogêneos torna-se necessário o uso de solventes orgânicos geradores de subprodutos que determinam a maior parte do impacto ambiental associado a estes processos.

O uso de sistemas bifásicos têm-se mostrado uma alternativa para permitir a separação do catalisador e dos produtos mantendo as altas atividades e seletividades da catálise homogênea. Nestes sistemas, dois líquidos imiscíveis são colocados em contato, sendo que, no final da reação, o catalisador encontra-se dissolvido em um destes (em geral na fase inorgânica fortemente polar) e os produtos em outra (fase orgânica apolar). A reação pode ocorrer numa das fases, nas duas fases ou na interface destas [6].

Um exemplo destes sistemas é o uso de líquidos iônicos, conhecidos como sais fundidos, os quais apresentam-se líquidos a temperatura ambiente e imiscíveis com os compostos orgânicos apolares. Um caso particularmente importante desses líquidos são os sais a base do cátion 1-butil-3-metil-imidazol (1), BMI⁺, que exercem função de solvente (devido a sua alta ionização e baixa viscosidade) na oligomerização de olefinas [7,8] e dimerização de olefinas em meio bifásico [9].



Neste trabalho será descrito o comportamento catalítico do complexo ferro-nitrosila, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$ (2) dissolvido em dois sais fundidos do tipo (1), onde $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ ou BF_4^- , utilizados como solventes na ciclodimerização do 1,3-butadieno e do isopreno com o auxílio de um redutor químico como Zn metálico, AlEt_2Cl ou BuLi (esquema 1).



Esquema 1.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram efetuadas sob argônio, empregando técnicas padrão de manipulação sob atmosfera inerte. Todos os solventes e reagentes líquidos foram purificados por destilação sob atmosfera de argônio na presença de agente dessecante adequado [10], enquanto que os reagentes sólidos foram secados sob pressão reduzida.

O precursor catalítico $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$ (2) foi sintetizado conforme descrito na literatura [11]. Os sais fundidos hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol (BMI.PF_6) e o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol (BMI.BF_4) foram preparados por métodos desenvolvidos no laboratório e anteriormente publicados [12].

Reações

As reações de ciclodimerização do 1,3-butadieno foram conduzidas em reator batelada, tipo autoclave com 100 mL de volume interno. Em um teste típico foram introduzidos 3,5 mmoles de redutor químico, 0,36 mmoles do complexo (2), cerca de 1,0 mL de cicloexano (padrão interno), baixou-se a temperatura do sistema ($< 10^\circ\text{C}$) e adicionou-se 2,0 mL de sal fundido e, em seguida, 25 mL de 1,3-butadieno líquido. O produto VCH formado acumulou-se como fase líquida imiscível com o sal fundido no reator e foi retirado por decantação e submetido a análise cromatográfica.

As reações de ciclodimerização do isopreno foram feitas em reator de vidro com 100 mL de volume interno em condições semelhantes à ciclodimerização do butadieno. Os produtos formados também foram submetidos a análise cromatográfica.

Análise dos Produtos

Os produtos de ciclodimerização foram analisados por cromatografia gasosa (CG) empregando um cromatógrafo HP 5890 usando uma coluna capilar de 50 m de comprimento do tipo PONA (HP, crosslinked methyl silicone gum, DI de 0,2 mm, espessura do filme de 0,5 μ m). Indicador não definido.m), operando entre 35 a 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A quantificação dos produtos, bem como da diolefina não convertida, foi realizada através do método do padrão interno (cicloexano). A mistura de isômeros obtida na ciclodimerização do isopreno foi também analisada por RMN ¹H após hidrogenação dos produtos para auxiliar na identificação dos mesmos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo da atividade do complexo [Fe₂(NO)₄Cl₂] (2) na ciclodimerização do 1,3-butadieno e do isopreno foi realizado utilizando os sais fundidos BMI.PF₆ e BMI.BF₄ como solventes reacionais para a mesma quantidade de precursor catalítico.

Na ciclodimerização do 1,3-butadieno foram variadas a temperatura e o tipo de redutor químico, enquanto que no caso do isopreno variou-se apenas o redutor químico. Em todos os casos, ocorreu, após a reação, a separação de duas fases, uma iônica onde o catalisador ficou retido e outra orgânica contendo os produtos.

A tabela 1 mostra os resultados dos testes catalíticos realizados para o 1,3-butadieno em diferentes temperaturas e com diferentes redutores químicos.

Tabela 1. Reações de ciclodimerização do 1,3-butadieno empregando [Fe₂(NO)₄Cl₂] dissolvido nos sais fundidos BMI.PF₆ e BMI.BF₄

Teste	Sal	Red.	Temp. (°C)	[dieno] (mmoles)	[red.] (mmoles)	[Fe] (mmoles)	C (%)	F.R. (min ⁻¹)	S _{VCH} (%)
1	BMI.PF ₆	Zn	50	466	2,5	0,26	94	24	100
2	BMI.PF ₆	Zn	30	296	3,3	0,33	65	8	100
3	BMI.PF ₆	Zn	10	220	3,3	0,32	23	1	100
4	BMI.PF ₆	AlEt ₂ Cl	30	229	2,0	0,13	72	11	96
5	BMI.PF ₆	BuLi	30	444	0,6	0,17	11	1	88
6	BMI.BF ₄	Zn	50	364	3,5	0,36	85	7	100
7	BMI.BF ₄	Zn	10	263	3,5	0,36	98	4	100

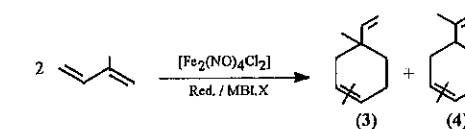
[AlEt₂Cl]=0,5M em PhMe; [BuLi]=0,14M em PhMe; V_{sal}=2 mL

Os resultados apresentados na tabela 1, mostram que para o sal BMI.PF₆, utilizando Zn metálico como redutor a taxa de conversão do 1,3-butadieno aumenta com temperatura, como podemos observar pelos valores de conversão de 94% a 50 °C, 65% a 30 °C e 23% a 10 °C (testes 1, 2 e 3). Os valores de frequência de rotação mostram que a temperatura tem efeito significativo sobre a atividade do sistema.

Quando utiliza-se o sal BMI.BF₄ com o mesmo redutor químico (Zn) observa-se que a conversão não é modificada severamente, situando-se a 85% a 50 °C e 98% a 10 °C (testes 6 e 7).

A tabela 1 mostra que a troca do redutor Zn por um ácido de Lewis, como o AlEt₂Cl e BuLi, utilizando-se o sal BMI.PF₆ a 30 °C, causam uma diminuição na conversão: 72% com AlEt₂Cl (teste 4) e 11% com BuLi (teste 5). Nestes casos houve diminuição da seletividade em VCH para 96% e 88% respectivamente. Em ambos os casos houve a formação de oligômeros. Estes resultados de seletividade podem ter uma explicação nas diferentes espécies ativas que se formam quando utiliza-se estes redutores ao invés do Zn metálico.

Tendo em vista que os resultados de reatividade do complexo ferro-nitrosila (2) na ciclodimerização do 1,3-butadieno em meio bifásico foram extremamente encorajadores, foram realizados alguns testes catalíticos utilizando-se uma diolefina substituída, o isopreno. Neste caso obtêm-se uma mistura de isômeros como mostra o esquema 2, constituindo-se num modelo muito mais rico em informação sobre o modo de formação das ligações carbono-carbono.



Esquema 2.

A tabela 2 apresenta os resultados dos testes catalíticos para a ciclodimerização do isopreno realizados a 30 °C e variando-se o redutor químico e o sal fundido.

Tabela 2. Reações de ciclodimerização do isopreno empregando [Fe₂(NO)₄Cl₂] dissolvido nos sais fundidos BMI.PF₆ e BMI.BF₄ a 30 °C

Teste	Sal	Red.	Tempo (min)	[dieno] (mmoles)	[red.] (mmoles)	[Fe] (mmoles)	C (%)	F.R. (min ⁻¹)	S (%)
1	BMI.PF ₆	Zn	80	150	3,5	0,30	99	12	92 8
2	BMI.PF ₆	AlEt ₂ Cl	195	131	2,0	0,31	7	0,2	59 41
3	BMI.PF ₆	AlEt ₂ Cl	280	131	2,0	0,31	19	0,3	60 40
4	BMI.BF ₄	Zn	300	145	3,8	0,36	91	11	92 8
5	BMI.BF ₄	AlEt ₂ Cl	300	120	2,0	0,30	16	0,2	14 86

[AlEt₂Cl]=0,5M em PhMe; V_{sal}=2 mL

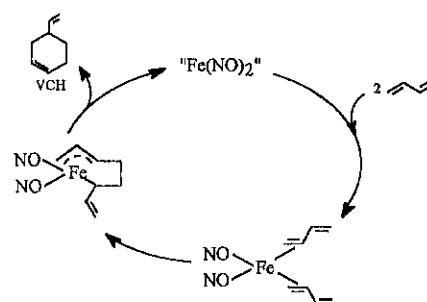
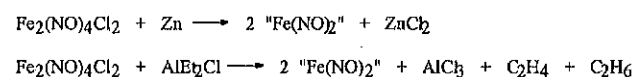
Elevadas conversões de isopreno (91 a 99%) são obtidas com ambos os sais fundidos e utilizando Zn como redutor, como mostra a tabela 2 (testes 1 e 4), acompanhado pelos valores de frequência de rotação correspondentes. Uma comparação com os resultados de ciclodimerização em fase homogênea, indica que o sistema bifásico é mais ativo ($12,0 \text{ min}^{-1}$) em relação ao sistema homogêneo ($5,0 \text{ min}^{-1}$) em condições experimentais comparáveis [13].

Quando o redutor utilizado é o AlEt_2Cl a conversão de isopreno decresce para valores de 19% com BMI.PF_6 (teste 3) e 16% com BMI.BF_4 (teste 5), o mesmo ocorrendo com os valores de frequência de rotação.

Observa-se também uma alta seletividade no isômero (3), em torno de 92% obtida com o uso de Zn metálico em ambos os sais fundidos (testes 1 e 4). Quando o redutor é o AlEt_2Cl a seletividade no isômero (3) diminui no sal BMI.PF_6 (teste 3) e tornando-se o isômero (4) majoritário com BMI.BF_4 (teste 5).

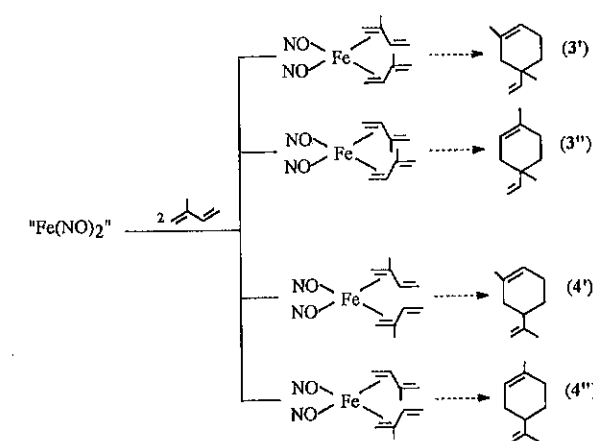
O conjunto de dados apresentados acima, bem como a comparação destes resultados em catálise bifásica com os resultados em catálise homogênea, indicam que a reação de ciclodimerização deve envolver um mecanismo semelhante ao descrito na literatura para estas reações em fase homogênea [5,13].

O esquema 3 mostra um mecanismo onde o precursor $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$ (2) passa por uma reação de redução para formar a espécie ativa " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " conforme descrito na literatura [13], a qual catalisa a formação de ligação C-C.



Esquema 3.

Um mecanismo similar explica a formação dos quatro ciclômeros do isopreno, como mostra o esquema 4.



Esquema 4.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho mostra que o complexo de ferro-nitrosila (2) dissolvido em líquidos iônicos como os sais de 1-butil-3-metil-imidazol (1) constituem sistemas catalíticos extremamente ativos na ciclodimerização de diolefinas quando utiliza-se Zn metálico como redutor químico. A seletividade dos produtos pode ser controlada modificando o redutor na ciclodimerização do isopreno, mostrando seletividades distintas daquela até hoje descritas na literatura [5].

Os resultados obtidos qualificam o sistema bifásico como um substituto para os sistemas de ciclodimerização em fase homogênea, sobretudo pelas vantagens tecnológicas dado o processo de separação de produtos por simples decantação, diminuindo-se custos operacionais e minimizando-se os efeitos de impacto ambiental.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e Fapergs pelas bolsas concedidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.P. Candlin e W.H. Janes, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 1856.
- [2] D. Ballivet e I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal.*, 1975, 1,319.

- [3] J. Haggin, *Chem. Eng. News*, 1994, 31.
- [4] I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal.*, 1978, 4, 163.
- [5] A. Mortreux, J.C. Bavay e F. Petit, *Nouv. J. Chim.*, 1980, 4(3), 671.
- [6] W.A. Hermann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 1524.
- [7] Y. Chauvin, B. Gilbert e I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1715.
- [8] Y. Chauvin, H. Olivier e R.F. de Souza, *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1995, 1, 325.
- [9] Y. Chauvin, R.F. de Souza e H. Olivier, *Patente Francesa*, Nº 94/15294.
- [10] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego e D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, 1981.
- [11] F. Guerrieri, G. Salerno, *J. Organomet. Chem.*, 1976, 114, 339.
- [12] P.A.Z. Suarez, J.E. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza e J. Dupont, *Polyhedron*, 1996, 15, 1217.
- [13] A. Mortreux e F. Petit, *Appl. Catal.*, 1986, 24, 1.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Influência da Temperatura na Hidrogenação Catalítica de 1-Hexeno em Meio Bifásico Usando Complexo de Ru(II)

.Paulo A. Z. Suarez¹
 .Jeane E. L. Dullius¹
 .Roberto F. de Souza¹
 .Jairton Dupont¹
 .Sandra M. Einloft¹

RESUMO

Neste trabalho é estudado o comportamento catalítico do sistema bifásico constituído pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dissolvido no sal fundido tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.BF_4) na redução de olefinas. Como substrato modelo foi utilizado o 1-hexeno. Foi observado uma acentuada influência da temperatura sobre o sistema, provavelmente devido a fenômenos de difusão de massa entre as fases. O sistema mostrou frequências de rotação entre 3 e 40 min^{-1} , com a vantagem de poder ser reutilizado inúmeras vezes sem perda de atividade. Foram alcançadas produtividades de até 12 Kg de substrato hidrogenado por grama de rutênio.

ABSTRACT

In this work was studied the biphasic system obtained with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF_4) molten salt catalytic behaviour in olefin reduction. 1-Hexene was used as a substrate model. A dramatic temperature influence was observed, probably due to diffusion phenomena between the phases. The system showed turn-over-frequency between 3 and 40 min^{-1} , with the advantage it can be reutilized so many times without losses in activity. Indeed, at least 12 Kg of 1-hexene were reduced per gram of ruthenium.

1- INTRODUÇÃO

O uso de sistemas bifásicos surgiu nas últimas décadas como alternativa para a catálise homogênea e heterogênea¹. Estes sistemas são formados por complexos de metais de transição com ligantes hidrossolúveis imobilizados em solventes polares como a água. Apesar das vantagens de usar a água como solvente, limitações como a instabilidade da maioria dos compostos organometálicos neste meio se mostram muito presentes. Mostramos recentemente que líquidos iônicos à base do cátion o 1-butil-3-metil-imidazol (BMI) podem ser utilizados como solventes alternativos na hidrogenação bifásica de olefinas e di-olefinas com complexos de ródio², rutênio e cobalto³. Neste trabalho, descrevemos o comportamento catalítico $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dissolvido no sal fundido BMI.BF_4 na redução de 1-hexeno.

¹ Grupo de Catálise, Instituto de Química - UFRGS.

2- EXPERIMENTAL

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnicas de tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio secado sobre peneira molecular (3Å) e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11¹.

2.1- Preparação do Complexo RuCl₂(PPh₃)₃

Para a síntese utilizou-se método descrito na literatura⁵. Em um balão de três bocas foram colocados 0,218 g (0,83 mmol) de RuCl₂·3H₂O dissolvidos em 50 ml de metanol. Após, adicionou-se 1,208g (4,58 mmol) de trifenilfosfina, sob agitação. A solução foi submetida a refluxo durante cinco horas. Após o refluxo, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, ocorrendo a precipitação de cristais de cor castanho-avermelhada. A seguir, estes foram filtrados e lavados com metanol (20 ml) e éter etílico (30 ml). Após, foram secos sob pressão reduzida e armazenados em tubo tipo Schlenk sob argônio, obtendo-se 0,60 g (0,63 mmol, 75%). IV: (KBr): 3050 cm⁻¹ (νC-H aromático), 1480 cm⁻¹ e 1433 cm⁻¹ (νC-C aromático), 1087 cm⁻¹ (νP-C).

2.2- Preparação do Substrato

O 1-hexeno foi seco em um tubo de Schlenk sobre sódio metálico e foi posteriormente destilado pelo procedimento de *trap-a-trap*. O substrato seco foi imediatamente utilizado.

2. 3- Testes Catalíticos

Os testes de hidrogenação foram feitos em reator batelada, tipo autoclave com 100 ml de volume interno. O reator é munido de manômetro, poço para termopar e duas entradas: uma com válvula tipo esfera, para a adição de reagentes, e outra com válvula tipo agulha, para conectar o reator à linha de vácuo/argônio. A homogeneização no interior do reator foi feita por agitação magnética. O controle térmico foi realizado com banho de vaselina e placa aquecedora. A evolução da reação foi acompanhada pelo monitoramento da queda da pressão no reator.

2.4- Análise dos Produtos

A fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo modelo HP 5890, com detector tipo FID, equipado com coluna capilar operando entre 35°C e 90°C com taxa de aquecimento de 10°C / min. A fase estacionária utilizada foi LM-1 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e fase estacionária constituída por filme de polidimetilsiloxano com espessura de 0,2 µm). O rendimento foi calculado por comparação direta da área dos picos dos produtos e do substrato residual.

2.2.5- Quantificação da Velocidade de Hidrogenação

A velocidade da reação foi definida em frequência de rotação (TOF), conforme a equação abaixo.

$$\text{TOF} = [\text{Prod}] \cdot \{[\text{Prod}] + [\text{Subs}]\}^{-1} \cdot [\text{Subs}] \cdot [\text{Cat}]^{-1} \cdot [\text{tempo}]^{-1}$$

Onde [Prod] e [Subs] são as quantidades de produto e substrato, respectivamente, obtido pela análise cromatográfica da fase orgânica no final da reação, [Subs] representa o número de moles iniciais de substrato, [Cat] é o número de moles iniciais do complexo de rutênio e [tempo] é o tempo no qual foi registrado consumo de hidrogênio. Cabe ressaltar que [Prod]·{[Prod]+[Subs]}⁻¹ é a taxa de conversão do substrato que, multiplicado por [Subs] fornece a quantidade de substrato convertida.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estudar o comportamento do complexo Ru(PPh₃)₃Cl₂ na hidrogenação de olefinas foi utilizado como substrato modelo o 1-hexeno. Este estudo foi realizado utilizando o sal tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol como solvente e pressão inicial de hidrogênio fixada em 25 atm. Nestas condições foi variada a temperatura de reação. Em todos os casos ocorreu, após a reação, separação total das fases, com retenção do catalisador na fase iônica. Os principais resultados obtidos encontram-se listados na tabela 1.

Tabela 1. Hidrogenação do 1-hexeno em presença de RuCl₂(PPh₃)₃ dissolvido em tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol^a.

Teste	Tempo ^b (min)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	TOF (min ⁻¹)
1	250	15	100	3,2
2	134	30	100	5,8
3	100	45	100	8,0
4	46	55	100	17,5
5	21	60	100	38,0

^a Condições reacionais; [Ru]= 0,1 mmóis; Vol. substrato= 10 mL; Vol. BMI.BF₄= 3 mL; P= 25 atm.

^b Tempo necessário para obter-se pressão constante.

A atividade do sistema cresce com o aumento da temperatura, necessitando um tempo menor para que seja atingida a conversão total de substrato. Estes resultados podem ser visualizados no gráfico apresentado na figura 1, que mostra a variação do logaritmo natural da frequência de rotação com o inverso da temperatura. Pode-se ver nesta figura a existência de dois segmentos distintos, um para baixas temperaturas e outro para altas, o que determina constantes de Arrhenius diferentes dependendo do intervalo de temperatura de operação. Este tipo de comportamento é característico de sistemas que possuem dois mecanismos diferentes, um a baixas temperaturas e outro a altas⁶. Esta diferença também pode ser explicada por um controle difusional na reação para temperaturas entre 15 e 45°C, o que é bastante plausível dada à diminuição da viscosidade do líquido iônico⁷ e ao aumento na solubilidade do hidrogênio⁸ no meio com o aumento da temperatura.

Após o término do teste 2 foram efetuadas mais 6 recargas de substrato utilizando-se a mesma fase iônica, isto é, foram retirados os produtos após decantação do sal e readicionado 1-hexeno. Verificou-se sempre uma conversão de 100 %, num período de tempo comparável. A quantidade total convertida representa uma produtividade de 12 kg de hexano por grama de rutênio, mas não é o valor máximo já

que o sistema continua apresentando atividade sem desativação mensurável. A velocidade no consumo de hidrogênio permaneceu praticamente constante. Na figura 2 pode-se visualizar o consumo de hidrogênio nas duas primeiras cargas de substrato em função do tempo.

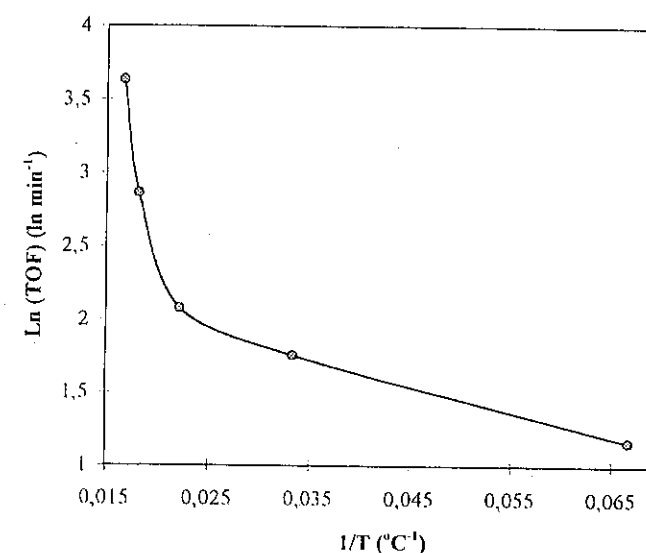


Figura 1. Variação do logaritmo da frequência de rotação na hidrogenação de 1-hexeno com o inverso da temperatura.

4- CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que é possível hidrogenar olefinas utilizando como catalisador o complexo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ e como solvente líquidos iônicos. No final da reação ocorreu separação total de duas fases: uma iônica e outra orgânica, com retenção do metal na primeira e dos compostos orgânicos na segunda, constituindo-se assim sistema bifásico característico.

O complexo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ dissolvido no sal fundido tetrafluorborato de 1-butil-3-metil-imidazol mostrou-se extremamente ativo na hidrogenação de olefinas, apresentando altos valores da frequência de rotação para ambos os casos. A velocidade de hidrogenação de olefinas neste sistema possui uma acentuada dependência com a temperatura e evidencia a presença de dois mecanismos: um a altas temperaturas e outro para baixas. Os testes realizados com recarga do substrato indicam um alto potencial tecnológico do sistema, tendo-se alcançado uma produtividade de 12kg de hexano por grama de rutênio.

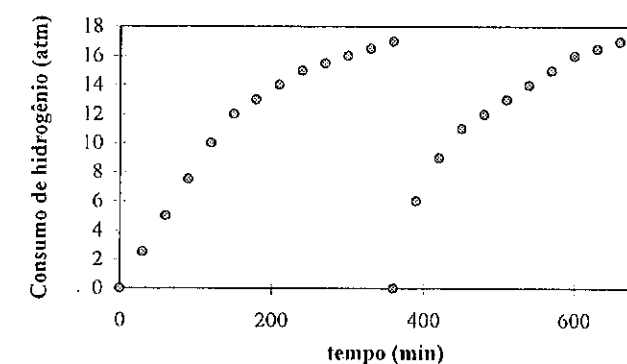


Figura 2-Consumo de hidrogênio nas duas primeiras cargas de substrato no teste 7 da tabela.

5- BIBLIOGRAFIA

Agradecemos à FAPERGS e PADCT-FINEP pelo apoio financeiro. J.E.L.D. e P.A.Z.S. agradecem à PETROBRÁS pela bolsa concedida.

6- BIBLIOGRAFIA

- W. A. Herrmann e C. W. Kohlpaintner; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 1993; 32, 1524.
- P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza e J. Dupont; *Polyhedron* 1996, 15, 1217.
- P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza e J. Dupont; *Inorg. Chim. Acta*; no prelo.
- O. L. Alves; *Química Nova* 1989, 9, 276.
- T. A. Stephenson e G. Wilkinson; *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1966, 28, 945.
- B. Frémaux; *Éléments de Cinétique et de Catalyse*; Technique et Documentation - Lavoisier; Paris, 1989; p 53.
- P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza e J. Dupont; Submetido para publicação.
- A. Deimling, B. M. Karandikar, T. Shah e N. L. Carr; *Chem. Eng. J.* 1984, 29, 127.

Hidrogenação do NBR por catálise bifásica

Lawrence André Muller¹
Roberto Fernando de Souza²

RESUMO

A borracha NBR é hidrogenada em sistemas bifásicos utilizando o líquido iônico [MBI][BF₄] e o catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂ em pressões entre 10 e 15 atm e temperaturas entre 60 e 140°C. Os resultados mostram vantagens em relação aos sistemas homogêneos tanto pela baixa pressão utilizada quanto pela separação do meio reacional do substrato por simples decantação após o término de cada experimento.

ABSTRACT

NBR is hydrogenated in two phase systems included the ionic liquid [MBI][BF₄] and the catalyst RuHCl(CO)(PCy₃)₂ with pressures between 10 and 15 atm and temperatures between 60 and 140°C. The results have shown advantages in relation to homogeneous systems even because the low pressure used as well as the separation of the reaction system by simple decantation after the ending of each experiment.

INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas catalíticos para a hidrogenação de polímeros foi introduzido há mais de 20 anos e desde então o seu interesse tem aumentado continuamente com elevado número de patentes depositadas. O grande interesse na produção industrial dos polímeros hidrogenados deve-se às suas propriedades especiais como elastômeros termoplásticos com grande resistência ao calor e à degradação oxidativa.

No caso do NBR empregou-se inicialmente os complexos de platina sendo seguidos pelos complexos de ródio. Apesar da eficiência apresentada por esses metais a sua utilização tem sido limitada industrialmente devido a seus altos preços e à dificuldade de separação do meio reacional.

A utilização de complexos de rutênio na hidrogenação do NBR surgiu como uma tentativa de redução de custos, associada ao sistema catalítico, uma vez que este assemelha-se muito ao dos complexos de ródio e é cerca de trinta vezes mais barato. Diversos sistemas tem sido descritos na literatura com excelentes resultados. Dentre estes catalisadores destacam-se: RuCl₂(PPh₃)₂, RuHCl(CO)(PPh₃)₂, RuH(RCOO)(PPh₃)₃, RuHCl(CO)(PⁱPr₃)₂ e RuHCl(CO)(PCy₃)₂. A Tabela 1 apresenta algumas características destes sistemas¹⁻³.

¹ Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação UFRGS

² Instituto de Química, Departamento de Físico-Química UFRGS

Tabela 1: Sistemas catalíticos ativos na hidrogenação do NBR¹⁻³.

catalisador	conc. (mol%)	T (°C)	P (atm)	tempo(h)	conversão %
RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,02	160	40,5	0,5	>99
RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,02	100	40,5	12	>99
RuH(RCOO)(PPh ₃) ₃	0,02	145	138	4	>99
RhCl(PPh ₃) ₃	0,09	110	28	4	>99

EXPERIMENTAL

O líquido iônico [MBI][BF₄] (tetrafluorborato de 1-n-butil-3-metil-imidazol) e os complexos RuCl₂(PPh₃)₂, RuHCl(CO)(PⁱPr₃)₂ e RuHCl(CO)(PCy₃)₂ foram preparados de acordo com os procedimentos da literatura⁴⁻⁷.

O NBR foi obtido através da Nitriflex com conteúdo de acrilonitrila a 27% em massa sendo tratado por reprecipitação em etanol. Os solventes (P.A.) foram redistilados em presença dos agentes dessecantes apropriados e sob atmosfera de argônio. Em seguida o polímero foi dissolvido no solvente adequado (THF, PhCl ou tolueno) a uma concentração mássica de 3%.

Os experimentos foram realizados em reator semi-contínuo de aço inoxidável de 130ml contendo um copo de vidro e agitado através de barra magnética.

Os gases hidrogênio e argônio foram obtidos através da Air Products com grau de pureza de 99,9%.

Testes Catalíticos

O líquido iônico e o complexo de Ru foram misturados em um tubo de Schlenk e então transferidos para o reator sob argônio. A solução do polímero foi introduzida e o reator pressurizado com hidrogênio. A sua temperatura foi elevada até o valor desejado através de uma camisa de aquecimento elétrico.

Os experimentos foram realizados a pressão contínua de hidrogênio, sendo que após o tempo desejado a reação foi interrompida e os produtos submetidos a análise. Os polímeros foram analisados por IV (filme sobre janela de KBr), empregando-se o equipamento Bomem B-102 e por RMN ¹H (polímero dissolvido em CDCl₃) empregando o equipamento Varian VXR200 operado a 200MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidrogenação do NBR em meio bifásico empregando-se o sistema constituído por um complexo de rutênio e um líquido iônico se mostrou um processo versátil, totalmente dependente das condições reacionais. A Tabela 2 mostra alguns resultados obtidos na reação de redução do NBR em diferentes condições reacionais.

O líquido iônico forma uma segunda fase contendo o catalisador, que permanece imiscível em relação à solução polimérica. Durante a hidrogenação, o sistema rutênio/líquido iônico é dispersado na solução na forma de micropartículas onde a reação ocorre na interface. Após interromper a agitação, o sistema catalítico sofre coalescência restaurando as fases iniciais que podem ser separadas por simples decantação.

Tabela 2: Dados obtidos nos experimentos de hidrogenação.

Exp.	catalisador	conc mol%	solvente	T(°C)	P(atm)	conversão %	tempo h
1	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	0,40	THF	100	12	75*	12,0
2a	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,10	tolueno	35	9	<1	3,5
2b	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,10	tolueno	35	9	2	6,0
2c	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,10	tolueno	35	9	5	24,0
2d	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,10	tolueno	35	9	19	72,0
3a	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,11	PhCl	60	10	23	4,0
3b	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,11	PhCl	60	10	32	24,0
4	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,15	PhCl	105	10	35	5,0
5	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,14	THF	56	10	27	18,0
6	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,15	THF	100	10	>99	20,0
7	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,15	THF	120	12	36	3,5
8	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0,15	THF	140	14	>99	4,0
9	RuHCl(CO)(P ⁱ Pr ₃) ₂	0,10	THF	100	19	41	3,0

* Houve formação de gel durante a reação.

A interação dos catalisadores de Ru e o líquido iônico [MBI][BF₄] constitui soluções nas quais o complexo metálico não pode ser removido por solventes hidrocarbonetos. Análises de absorção atômica realizadas por Suarez et⁸ al indicaram que mais de 97% do Ru foi retido no sal fundido após experimentos de hidrogenação de compostos insaturados. Esta foi a razão básica para a escolha deste sistema para ser testado na hidrogenação do NBR.

Os catalisadores de Ru que contêm o ligante PPh₃ são conhecidos da literatura como formadores de gel no meio reacional, como é verificado no experimento 1 para o RuCl₂(PPh₃)₃, e dessa forma dificilmente podem hidrogenar o NBR acima de 75% de conversão, uma vez que a agitação e a difusão do gás são interrompidas a partir deste ponto¹.

Os complexos RuHCl(CO)(PⁱPr₃)₂ e RuHCl(CO)(PCy₃)₂ por sua vez são os mais ativos para a hidrogenação do NBR e não possuem o inconveniente da formação de gel podendo-se empregá-los para a hidrogenação com até 100% de conversão¹.

De acordo com o Gráfico 1 (Experimento 2) verificamos que para baixas conversões a taxa de reação cresce de maneira praticamente constante. Como é visto no experimento 3 (Tabela 2) obteve-se 23% de conversão em 4h de reação e 32% ao final de 24h, caracterizando-se uma desativação do sistema em taxas de conversão crescentes. Tal variação pode ser atribuída ao fato que para baixas temperaturas ocorre hidrogenação inicial seletiva das duplas ligações vinílicas e cis-olefinicas, enquanto que as duplas trans-olefinicas, são posteriormente hidrogenadas com uma taxa de reação inferior, fatos estes comprovados com análises de RMN ¹H.

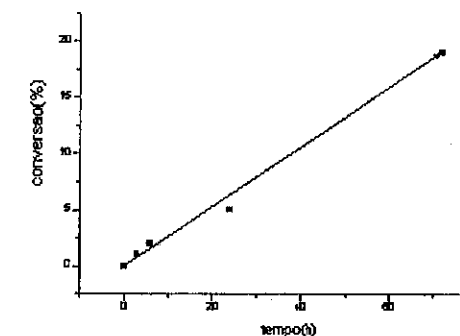


Gráfico 1: Variação da conversão com tempo para o experimento 2.

Comparando-se os experimentos 3 e 5 observa-se que o solvente tem pouco efeito sobre a taxa de reação. Este fato pode ser explicado uma vez que o catalisador se encontra dissolvido no líquido iônico e não na fase orgânica, limitando por consequência o seu efeito sobre o sistema.

A temperatura exerce forte efeito na velocidade de reação como é observado nas reações 3 e 4, assim como nas reações 6, 7 e 8 onde se obteve valores crescentes de conversões para as temperaturas de 100°C, 120°C e 140°C. Tal efeito se torna mais intenso para temperaturas acima de 140°C, o que também pode ser observado nos dois primeiros exemplos da Tabela 1 para reações em fase homogênea. O aumento da temperatura é necessário para reações em que se deseja alta taxa de conversão.

A pressão também mostra efeito marcante na taxa de reação, o que pode ser verificado comparando-se o experimento 6 com o segundo exemplo da Tabela 1 cujo tempo de reação, para a mesma conversão, é inferior mesmo que com uma concentração de catalisador 7,5 vezes menor. No entanto elevadas pressões são evitadas em reatores industriais por razões econômicas e não justifica o seu uso em sistemas bifásicos onde o catalisador pode ser reutilizado em bateladas sucessivas e portanto pode-se usar concentrações maiores sem acarretar perdas significativas. Dessa forma foi possível obter-se nos experimentos 6 e 8 altas conversões em intervalos de tempo semelhantes aos descritos na Tabela 1, porém com a vantagem de se utilizar pressões menores que as empregadas até o momento.

Com o catalisador RuHCl(CO)(PⁱPr₃)₂, utilizado no experimento 9, observou-se taxa de conversão semelhante às obtidas para o catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂, porém esse possui o inconveniente da fosfina utilizada, PⁱPr₃, ser muito instável e onerosa.

CONCLUSÃO

Mostramos que a hidrogenação do NBR por sistemas bifásicos apresentou bons resultados e revelou ser de grande potencialidade para a produção do NBR hidrogenado a custos mais baixos que os obtidos atualmente.

Sua principal vantagem consiste na possibilidade de utilização de um mesmo sistema por bateladas sucessivas sem perda apreciável de catalisador. Além disso, foi possível obter-se condições de reação mais brandas, principalmente em relação à pressão, através da compensação de perda de atividade com o aumento da concentração do catalisador, uma vez que este pode ser recuperado.

AGRADECIMENTOS

Lawrence A. Muller agradece à CAPES pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

1. N.T.McManus e G.L. Rempel, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C35(2), 239-285(1995).
2. G.L. Rempel, N.A. Mohammadi, R. Farwaha, European Patent Application EP 0298386(1988).
3. G.L. Rempel, N.T.McManus, N. Mohammadi, European Patent Application EP 0455154(1991).
4. P.A.Z.Suarez, J.E.Dullius, S.Einloft, R.F. de Souza and J.Dupont, Polyedron, 15 (1996) 1217.
5. T.A. Stephenson and G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 28(1965)945.
6. Esteruelas et al, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 221.
7. Moers et al, J. Inorg. and Nuc. Chem. Lett., 36 (1974) 2279
8. P.A.Z.Suarez, J.E.L.Dullius, S.Einloft, R.F. Souza and J.Dupont, Inorg. Chim. Acta, artigo aceito para publicação.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Reações de Aminas Primárias com a 1,2-di-*t*-Butildiaziridinona, Catalisadas por Cobalto(II): Estudo da Influência do Substituinte da Amina

Pedro Faria dos Santos Filho¹
Melchior A. Momesso¹

RESUMO

Na presença de quantidades catalíticas de dicloreto de cobalto, as diaziridinonas reagem, quantitativamente, com aminas primárias, formando as correspondentes semicarbazidas ou uréias. A natureza do produto formado nesta reação depende, fundamentalmente, do impedimento estérico provocado pelo substituinte da amina no intermediário formado. Enquanto substituintes pequenos induzem a formação exclusiva de semicarbazidas, com substituintes volumosos o único produto formado é a correspondente uréia.

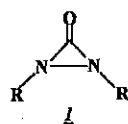
ABSTRACT

In the presence of catalytic amounts of cobalt dichloride, diaziridinones react quantitatively with primary amines forming the corresponding semicarbazides or ureas. The nature of the product formed in this reaction depends on the steric hindrance of the amine substituent in the intermediate formed. While small substituents induce the exclusive formation of semicarbazides, with crowded ones the only product formed is the corresponding urea.

INTRODUÇÃO

A química dos compostos contendo anéis de três membros teve início ainda no século passado, com a síntese do ciclopropano em 1882 por A. Freund¹. Porém, somente a partir da década de cinquenta que um desenvolvimento mais efetivo teve início, com a preparação de uma série de novos heterociclos de três membros contendo diferentes heteroátomos. Em geral, anéis de três membros são considerados excelentes reagentes de partida para a síntese de novos compostos². Isto decorre do fato de que nestas moléculas as ligações entre os átomos que compõe o anel estão de certa forma tensionadas em função do pequeno tamanho do ciclo. Esta tensão é refletida na compressão dos ângulos de ligação e no pequeno comprimento das ligações do anel, o que provoca uma maior reatividade se comparado a outros ciclos maiores². A presença de grupos funcionais exocíclicos também exerce grandes alterações nas propriedades químicas destes anéis. Diaziridinonas **1**, que são anéis que possuem dois átomos de nitrogênio, além de um grupo funcional carbonílico exocíclico, comportam-se como uma classe especial destes heterociclos. A presença do grupo carbonílico confere a este anel uma reatividade diferenciada quando comparada a outros anéis de três membros. Assim como a maioria dos heterociclos de três membros, que possuem substituintes volumosos, as diaziridinonas apresentam baixa reatividade quando colocadas frente a nucleófilos³. Esta baixa reatividade, que é atribuída principalmente a fatores estéricos, também envolve fatores eletrônicos. Isto é confirmado quando

¹Instituto de Química - UNICAMP



comparamos dados sobre a reatividade destes anéis com aqueles obtidos para a ciclopropanona. Tanto a di-*t*-butilaziridinona, como a di-*t*-butildiaziridinona apresentam-se menos reativas que a correspondente di-*t*-butilciclopropanona frente a nucleófilos⁴. Nas reações da di-*t*-butilaziridinona e di-*t*-butildiaziridinona com álcoois um prolongado tempo de reação e até mesmo altas temperaturas são necessárias para que se efetue abertura destes anéis³.

Estudando estes anéis com o propósito de estabelecermos uma rota reacional alternativa em que condições menos drásticas fossem suficientes para a interação anel-nucleófilo, resolvemos utilizar metais de transição como catalisadores nestas reações. Para a nossa surpresa, em testes preliminares notamos que, realmente, alguns metais de transição, principalmente o dicloreto de cobalto, apresentam um efeito catalítico marcante na reatividade destes anéis frente a nucleófilos. Diante destes resultados nos propusemos a explorar mais detalhadamente este sistema, o qual se tornou o objetivo principal deste trabalho.

EXPERIMENTAL

Os espectros de absorção no infravermelho (I.V.) foram obtidos em pastilhas de KBr e filme em KBr nos aparelhos Perkin Elmer modelos 399B ou 1600 FTIR e Jasco IR-700.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos nos espectrômetros Bruker AW-80, Bruker AC-300P e Varian Gemini-300.

O anel di-*t*-butildiaziridinona bem como os reagentes necessários para sua síntese foram preparados segundo procedimentos já descritos na literatura^{3,5,6,7}.

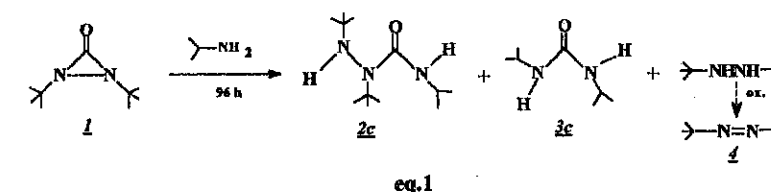
Procedimento geral para as reações entre a di-*t*-butildiaziridinona e aminas

0,25g (1,5mmol) da 1,2-di-*t*-butildiaziridinona **1** foram adicionados em 5ml da alquilamina contida em um balão de 20ml. Em seguida foi adicionada uma quantidade catalítica de dicloreto de cobalto (2mg, 0,015mmol), e a mistura deixada sob agitação à temperatura ambiente até que toda a diaziridinona fosse consumida (o final da reação é indicado pelo desaparecimento da diaziridinona na placa cromatográfica). O excesso da amina foi evaporado e foram adicionados à mistura resultante 10ml de éter de petróleo. A mistura foi agitada por 10 minutos formando uma pequena quantidade de um precipitado marrom. A solução sobrenadante foi separada por decantação e deixada em um freezer por 12 horas, tempo suficiente para a precipitação de um sólido branco cristalino. Este sólido foi lavado com hexano a frio e seco a vácuo fornecendo cristais brancos que foram caracterizados por I.V., RMN ¹H e ¹³C.

O precipitado marrom formado na reação, que na presença de uma solução de nitrato de prata reage para formar um precipitado branco, foi lavado com hexano, e a quantidade de cobalto determinada por espectroscopia de absorção atômica. Os valores obtidos correspondem àqueles calculado para o correspondente complexo cloreto de hexa(alquilamina)cobalto (III) (R = metil, 23% de Co; R = etil, 18% de Co; R = *i*-propil, 15% de Co; R = *t*-butil, 12% de Co).

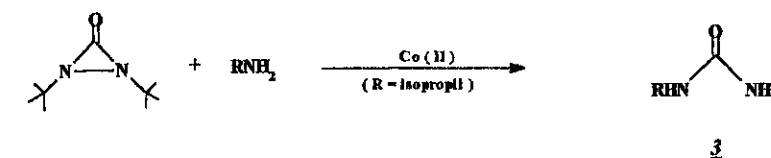
RESULTADOS E DISCUSSÃO

As diaziridinonas reagem com quantidades estequiométricas de *i*-propilamina formando uma mistura de 1,2-di-*t*-butilsemicarbazida **2c** (35%), 1,3-di-isopropiluréia **2e** (43%) e 1,2-di-*t*-butilhidrazina **4** (11%)³. Esta reação é efetuada à temperatura ambiente e requer um tempo de agitação de 96 horas (eq.1). Isto mostra claramente tanto a baixa nucleofilicidade das aminas quanto a dificuldade em sofrer ataque nucleofílico por parte das diaziridinonas.



eq.1

Investigando a influência que o dicloreto de cobalto poderia exercer na reatividade da diaziridinona frente a ataques nucleofílicos, estudamos as reações deste heterociclo com aminas primárias, à temperatura ambiente. Assim, observamos que na presença de quantidades catalíticas de dicloreto de cobalto, a 1,2-di-*t*-butildiaziridinona reage, quantitativamente, com *i*-propilamina em apenas duas horas de reação. Nesta reação ocorre a formação exclusiva da correspondente ureia **3** como mostrado na equação 2.



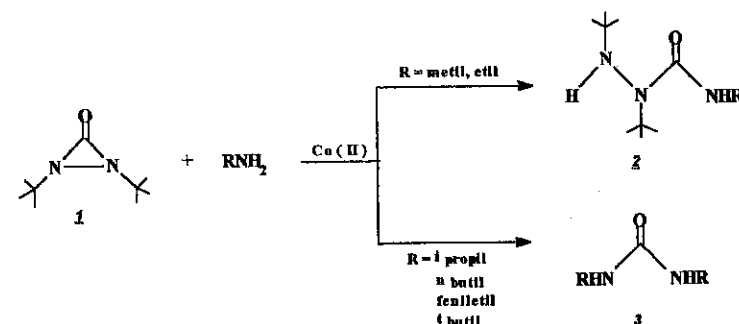
eq.2

Diante do resultado observado com a *i*-propilamina, decidimos estender esta reação para outras aminas, na presença do catalisador dicloreto de cobalto. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 1, onde podemos notar que as reações seguem caminhos que dependem do tipo de substituinte presente na amina. Quando temos como substituintes os

Tabela.1 - Resultados obtidos nas reações da di-*t*-butildiaziridinona **1** com aminas

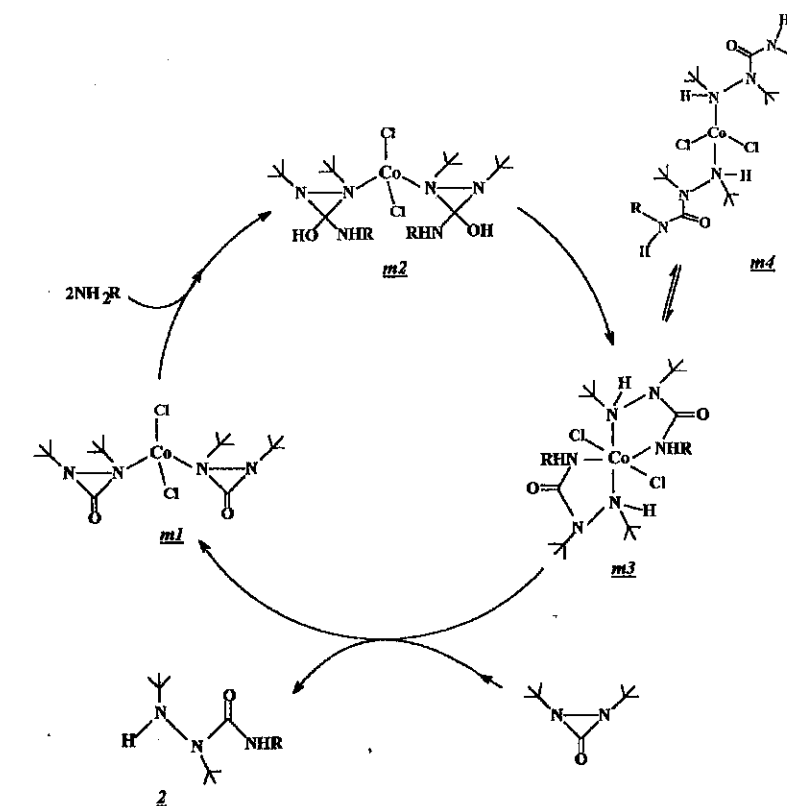
R	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃
produto	2a	2b	3c	3d	3e	3f
tempo(h)	0,5	0,8	2	3	2,5	6
rend.(%)	95	93	90	85	90	85

grupos metil e etil ocorre a formação exclusiva da respectiva alquil-di-*t*-butilsemicarbazida **2**, enquanto que os substituintes *i*-propil, feniletil, *n*-butil e *t*-butil favorecem a formação exclusiva das respectivas uréias **3** (esq.1).



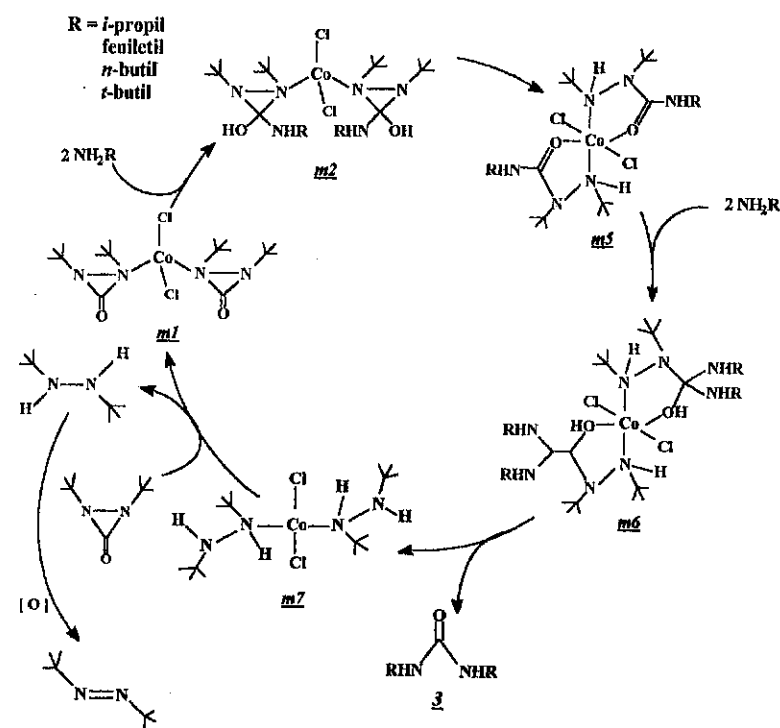
esq.1

Assumindo que a coordenação da diaziridinona ocorra pelo átomo de nitrogênio, podemos propor que nas reações em que a amina possui como *R* o grupo metil ou etil, a sequência mecanística mais coerente para explicar a formação das correspondentes semicarbazidas, tem início com a coordenação de duas moléculas de diaziridinona ao dicloreto de cobalto, formando o intermediário **m1** (mecanismo 1). A partir deste intermediário cada molécula de diaziridinona reage com uma molécula da amina formando **m2**, o qual sofre abertura do anel na ligação carbono-nitrogênio passando para uma estrutura octaédrica **m3** que se encontra em equilíbrio com **m4**. Os ligantes são então deslocados por mais duas moléculas de diaziridinona liberando a semicarbazida **2** correspondente e formando **m1** novamente, o qual reinicia o ciclo catalítico.



MECANISMO 1

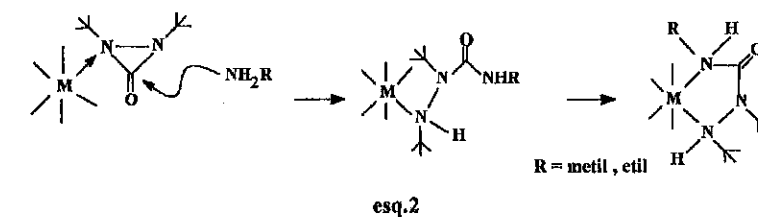
Por outro lado quando o grupo *R* da amina é mais volumoso (*R* = feniletil, *i*-propil, *n*-butil e *t*-butil) a reação segue um caminho diferente e temos como produto principal a correspondente uréia. A rota mais provável que vem a concordar com o tipo de produto formado, é a coordenação de duas moléculas da diaziridinona ao dicloreto de cobalto formando o intermediário **m1** (mecanismo 2) que reage com duas moléculas da amina formando **m2**, o qual sofre abertura do anel na ligação carbono-nitrogênio passando também para uma estrutura octaédrica **m3**, onde a coordenação ocorre através do átomo de oxigênio. Novamente temos o ataque nucleofílico de mais duas moléculas da amina ao carbono carbonílico formando o intermediário **m6**, o qual libera a correspondente uréia **3**.



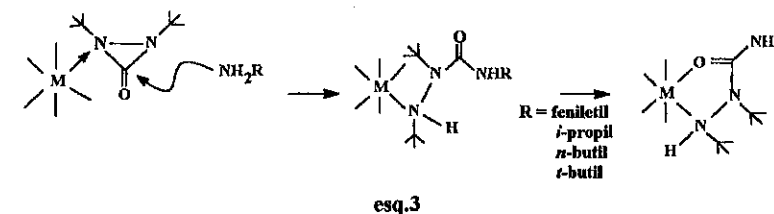
MECANISMO 2

deixando duas moléculas de hidrazina coordenadas ao metal formando **m7**. A partir deste intermediário as hidrazinas são deslocadas por duas moléculas de diaziridinona, reiniciando o ciclo catalítico.

Os resultados obtidos nestas reações mostram que o tamanho do substituinte da amina é que decide a natureza do produto formado. Assim, quando temos uma amina com um substituinte pequeno (metil, etil), o ataque à diaziridinona coordenada abre o anel com a introdução de um grupo estericamente desimpedido, o que favorece a coordenação pelos dois átomos de nitrogênio (**esq.2**).



Quando temos uma amina em que o grupo substituinte é volumoso (feniletil, *i*-propil, *n*-butil e *t*-butil), o ataque nucleofílico ocorre da mesma forma à di-*t*-butildiaziridinona coordenada. Porém, o grupo substituinte presente na amina dificulta sua complexação ao metal, favorecendo desta forma uma interação do centro metálico com o oxigênio carbonílico como mostrado no esquema 3.



Esta forma de coordenação facilita o ataque nucleofílico de uma segunda molécula da amina ao carbono carbonílico, uma vez que este se torna bastante desprotegido devido à coordenação pelo átomo de oxigénio do ligante, o que explica a formação de uréia nestas reações.

CONCLUSÕES

Nas reações entre a di-*t*-butildiaziridinona com aminas na presença de dicloreto de cobalto, vimos que o cobalto ativa este heterocíclo de tal forma que em poucas horas de reação à temperatura ambiente os respectivos produtos são obtidos em excelentes rendimentos e alta seletividade. Na ausência do dicloreto de cobalto estes produtos só podem ser obtidos em baixos rendimentos, na forma de misturas, após vários dias de reação. Estes resultados mostram que o dicloreto de cobalto é um excelente catalisador para este tipo de reação. Além do catalisador, vimos que efeitos estéricos também influenciam na velocidade da reação, muito embora numa escala muito menor. Assim nas reações da di-*t*-butildiaziridinona com aminas, o aumento no tamanho do substituinte da amina, de metil para etil, causa um decréscimo na velocidade da reação. Por outro lado, a partir do grupo etil, um aumento adicional no tamanho do grupo substituinte da amina também causa uma mudança no mecanismo da reação. Os substituintes metil e etil levam à

formação de semicarbazidas enquanto que *i*-propil, feniletil, *n*-butil ou *t*-butil induzem a formação de uréias.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e a FAPESP pela ajuda na forma de bolsa, equipamentos e reagentes.

REFERÊNCIAS

1. A. Freund, *Monatsh Chem.* **1882**, *3*, 625
2. R. M. Acheson " *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds* ", 1976 3ª edição, cap. 1, pg. 5
3. F. D. Greene, J. C. Stowell e W. R. Bergmark, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2254
4. C. A. Renner e F. D. Greene, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2813
5. G. W. Gokel, R. P. Widera e W. P. Weber, *Organic Synth. Coll.* **1988**, *6*, 232
6. J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3055
7. F. D. Greene e J. F. Pazos, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2269

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Modelagem Matemática e Simulação da Polimerização de Olefinas em Reatores Multi-Estágio através de Balanços Populacionais

. Jorge Jardim Zacca*
. Jon A. Debling**
. W. H. Ray**

RESUMO

A maior parte dos materiais poliolefinicos é produzida industrialmente através da utilização de catalisadores sólidos em processos contínuos. Uma grande variedade de reatores atualmente existe, incluindo reatores do tipo "loop", vaso agitado, horizontal agitado e leito fluidizado. Em cada um destes reatores, a distribuição de tempos de residência é distinta e afeta diretamente a distribuição das propriedades do polímero, bem como o desempenho do sistema. Neste trabalho, balanços populacionais foram aplicados à modelagem da polimerização de olefinas em reatores multi-estágio utilizando o tempo de residência e o tamanho das partículas de catalisador como variáveis fundamentais (coordenadas internas). Importantes propriedades de polímero tais como distribuição de pesos moleculares, de tamanhos de partícula e de rendimento catalítico são calculadas e comparadas com dados fornecidos pela literatura.

ABSTRACT

Many polyolefins are produced by catalyzed olefin polymerization over solid catalysts. A variety of continuous processes are currently in use including, loop, continuous stirred tank, horizontal stirred bed and fluidized bed reactors. In each of these reactors, the residence time distribution is unique and affects directly the resulting distribution of polymer properties and system performance. In this work a population balance approach was developed for modeling multistage olefin polymerization reactors using catalyst residence time and particle size as the main variables (internal coordinates). Important polymer properties such as molecular weight distribution, particle size distribution and catalyst yield distribution are calculated and compared to literature data.

INTRODUÇÃO

Poliolefinas são comumente produzidas via polimerizações catalíticas em processos multi-estágio compostos de uma sequência de reatores em série. Cada reator pode operar em condições diferentes de temperatura, pressão e composição produzindo camadas de polímero distintas em cada estágio. Vários tipos de catalisador podem ser utilizados: Ziegler-Natta, à base de Cromo e Metalocenos. Pela sua larga aplicação industrial, este trabalho concentrou-se em catalisadores Ziegler-Natta. A cinética química de polimerização é razoavelmente complexa podendo envolver múltiplos sítios ativos e reações entre os componentes catalíticos^{1,3}. Além disso, fenômenos de transporte associados às partículas de polímero tornam-se importantes, especialmente no caso de catalisadores de alta atividade/seletividade.

A modelagem matemática desse tipo de sistemas tem sido tradicionalmente implementada de acordo com diferentes níveis de detalhe. Nos *modelos de partícula*^{5,7} equações envolvendo difusão e reação permitem uma descrição detalhada do perfil de concentração, temperatura e propriedades médias de polímero ao longo do diâmetro de

* OPP Petroquímica S.A. - III Pólo Petroquímico do Rio Grande do Sul
** University of Wisconsin - Madison - U.S.A.

uma partícula de catalisador/polímero. Modelos macroscópicos^{13,15} baseados em balanços totais de massa, energia e quantidade de movimento são frequentemente utilizados quando o interesse maior está relacionado ao estudo dinâmico de reatores, controle de processo, escalonamento ("scale-up") de plantas-piloto, e transições de produto. Modelos ou balanços populacionais¹⁴ são empregados sempre que o cálculo de distribuições é de interesse. Caracotsios² utilizou o conceito de distribuições de tempo de residência no estudo do rendimento médio e grau de polimerização de propeno em um reator horizontal agitado em estado estacionário. Choi et al.⁴ aplicaram balanços populacionais a um reator estacionário em fase gás para o caso da copolimerização de etileno e estudaram efeitos relacionados à desativação e distribuição de tamanhos de partículas de catalisador. Kim¹¹ empregou balanços populacionais à simulação não estacionária de um reator agitado para a polimerização de propeno.

No presente trabalho, balanços populacionais são utilizados de uma maneira genérica visando a descrição matemática de processos de polimerização de propeno em vários estágios. O tempo de residência e tamanho das partículas de catalisador são escolhidos como as variáveis fundamentais à descrição dos sistemas em estudo. Importantes efeitos tais como distribuição de tamanhos de partícula, difusão, multiplicidade de sítios ativos podem então ser capturados. Diferentes distribuições de tempos de residência permitem a modelagem de vários tipos de reatores.

METODOLOGIA

Modelo Matemático

A fração de partículas com tempo de residência " τ ", é representada pela distribuição (função densidade de probabilidade) " f_τ ". Isto equivale a dizer que a probabilidade de se encontrar uma partícula com tempo de residência no intervalo $(\tau, \tau + d\tau)$ é calculada pela expressão $f_\tau d\tau$. Quando o tamanho das partículas de catalisador (r_{cat}) também é importante, a distribuição é dita conjunta e representada por $f_{\tau, r_{cat}}$. Esta distribuição conjunta é calculada¹⁶ pela equação (1), a qual relaciona as distribuições interna, externa e de alimentação (índices "R", "O" e "F" respectivamente) das partículas de catalisador. O índice "w" significa que a distribuição se baseia na fração mássica de catalisador.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} (f_{\tau, r_{cat}}^{w, R}) &= -\frac{1}{\tau} f_{\tau, r_{cat}}^{w, O} \\ f_{\tau, r_{cat}}^{w, R} (\tau = 0) &= \frac{1}{\tau} f_{\tau, r_{cat}}^{w, F} \end{aligned} \quad (1)$$

A distribuição de qualquer propriedade " ν " pode então ser calculada como função da distribuição de tempos de residência de acordo com a seguinte expressão¹⁶:

$$f_{\nu, r_{cat}} = \left[f_{\tau, r_{cat}} \left| \frac{d\tau}{d\nu} \right| \right]_{\tau=\tau(\nu, r_{cat})} \quad (2)$$

Distribuições de Tempos de Residência

Reator de Vaso Agitado¹⁶

$$f_{\tau}^{w, R} = f_{\tau}^{w, O} = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) \quad (3)$$

Reator Horizontal Agitado¹⁶

Consiste de varios compartimentos bem misturados em série operando sob as mesmas condições de temperatura pressão e composição da fase gás.

$$f_{\tau}^{w, R} = f_{\tau}^{w, O} = \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i^{-n-2}}{\prod_{j=1, j \neq i}^n (\tau_i - \tau_j)} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_i}\right) \quad (4)$$

Reator do tipo "Loop"¹⁶

$$f_{\tau}^{w, O} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{P_e}{4\pi(I + R_{ec}) \frac{\tau}{\bar{\tau}}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \left(\frac{R_{ec}}{I + R_{ec}} \right)^{i-1} \exp \left(-\frac{P_e \left(i - (I + R_{ec}) \frac{\tau}{\bar{\tau}} \right)^2}{4(I + R_{ec}) \frac{\tau}{\bar{\tau}}} \right) \quad (5)$$

R_{ec} = razão de reciclo; P_e = número de Peclet; $\bar{\tau}$ = tempo médio de residência.

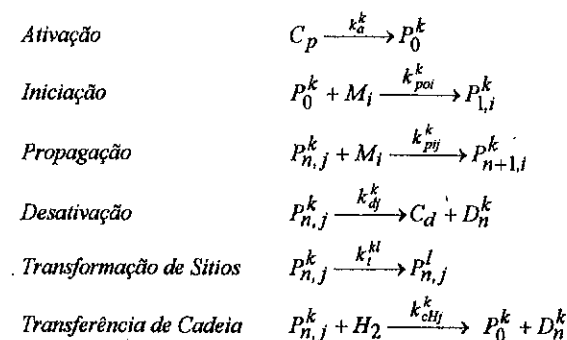
Reator de Leito Fluidizado¹⁶

Tempos de residência vinculados ao tamanho das partículas de polímero, devido a efeitos de segregação ao longo da altura do reator¹². O fator de segregação ($\psi(r_p)$) foi estimado a partir de dados experimentais publicados por Kang et al.¹⁶ (Fig. 1)

$$f_{\tau, r_{cat}}^{w, O} = \frac{\psi(r_p)}{\bar{\tau}^p} f_{r_{cat}}^{w, F} \exp \left[-\frac{\int_0^{\tau} \psi(r_p) d\tau}{\bar{\tau}^p} \right] \quad (6)$$

Cinética de Polimerização

As seguintes reações são esperadas para catalisadores Ziegler-Natta possuindo um ou mais sítios ativos. Notação: C_p = sítio potencial, P = sítio ativo, D = polímero desativado, C_d = sítio desativado, k = índice para sítios ativos.



As concentrações de monômero (M_i) devem ser avaliadas na fase polímero junto aos sítios ativos⁹. Em casos onde ocorram limitações de transferência de massa ou calor, a taxa de reação média ao longo de cada partícula é relacionada à taxa de reação nas condições do reator através de fatores de eficiência⁵.

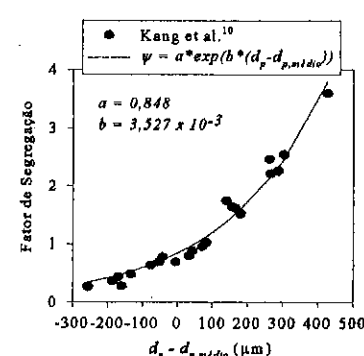


Figura 1 - Fator de Segregação vs. Tamanho de Partícula

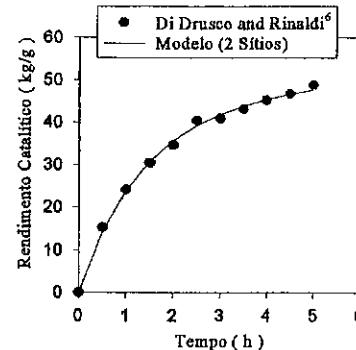


Figura 2 - Ajuste de Parâmetros Cinéticos (2 Sítios Ativos)

Aspectos Computacionais

Todas simulações numéricas foram conduzidas no pacote computacional MathCad Plus 5.0^{**}. O tempo de cálculo das distribuições variou de 20 minutos a 2 horas em um computador com processador Pentium 90 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros cinéticos para um esquema de reação com dois sítios ativos foram obtidos a partir de dados publicados na literatura⁶ (Fig. 2) e são expostos na Tabela 1.

^{**} MathSoft Inc.

As distribuições de tempos de residência correspondentes aos reatores industriais utilizados na produção de polipropileno encontram-se nas Figuras 3 e 4. Entre os reatores em fase gás, o reator horizontal agitado é aquele que apresenta a distribuição de tempos de residência mais estreita em função da presença de 4 compartimentos em série. O reator de vaso agitado apresenta a distribuição exponencial típica de reatores bem misturados. Devido a efeitos de segregação de partículas, o reator de leito fluidizado apresenta uma distribuição de tempos de residência híbrida a qual não pode ser representada por compartimentos em série. A Figura 4 demonstra que, a baixas razões de reciclo, a distribuição de tempos de residência de um reator "loop" é oscilatória e com defasamento de tempo. À medida que a razão de reciclo aumenta, a distribuição de tempos de residência tende àquela de um reator bem misturado.

Tabela 1 - Parâmetros Cinéticos[†] (2 Sítios Ativos) @ 70°C

Parâmetro Cinético	Valor
k_{p11}^1 (l/mol/s)	342,8
k_{p11}^2 (l/mol/s)	34,28
k_t^{12} (1/s)	$2,385 \times 10^{-4}$
k_d^2 (1/s)	$7,155 \times 10^{-4}$
Fração molar de átomos de Ti que são sítios ativos (%)	40,0
Fração molar de sítios do tipo 1 (%)	80,64
Fração molar de sítios do tipo 2 (%)	19,36

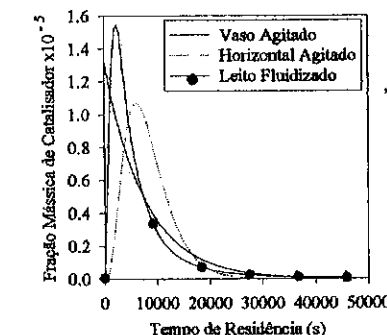


Figura 3 - Distribuição de Tempos de Residência - Reatores em Fase Gás

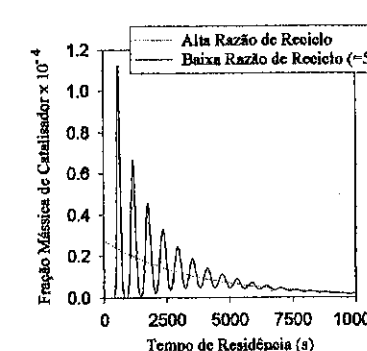


Figura 4 - Distribuição de Tempos de Residência para um Reator "Loop"

As distribuições de rendimento catalítico para os quatro tipos de reatores pode ser vista na Figura 5. Observa-se que o reator de vaso agitado apresenta uma certa fração de partículas que deixa o reator essencialmente sem polímero. No caso do reator

[†] Constantes cinéticas onde a concentração de monômero na fase polímero foi considerada.

de leito fluidizado, efeitos de segregação de tamanho de partícula fazem com que pequenas partículas de catalisador permaneçam no sistema por longos períodos de tempo e portanto alcancem valores muito próximos ao rendimento máximo. Altas taxas de reação em fase líquida, fazem com que a distribuição de rendimentos para o sistema composto de 2 reatores "loop" em série atinja valores mais altos e com maior dispersão.

Aumentando-se a vazão de catalisador, aumenta-se também a taxa de produção em todos os reatores porque: 1) a maiores vazões de catalisador (menores tempos médios de residência), menos importantes são os efeitos de desativação de catalisador; 2) maiores concentrações de catalisador estão disponíveis à polimerização. A Figura 6 demonstra estes efeitos e mostra que o sistema com dois reatores "loop" apresenta a maior taxa de produção. Entre os reatores fase gás, o reator horizontal agitado apresenta a maior taxa de produção como resultado de seu maior tempo médio de residência e sua configuração mais próxima a de um reator tubular ("plug flow"). Existe um ponto aonde a produção do reator de leito fluidizado ultrapassa a do reator de vaso agitado devido a efeitos de segregação de partícula.

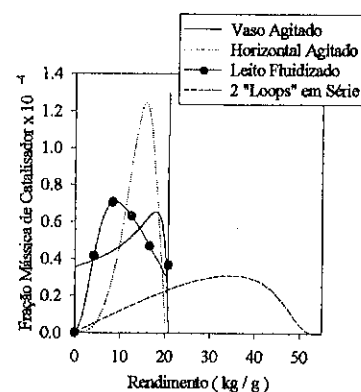


Figura 5 - Distribuição de Rendimentos Catalíticos

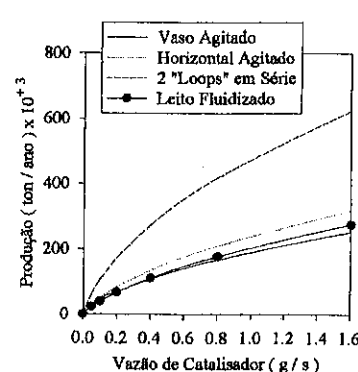


Figura 6 - Produção vs. Vazão de Catalisador

Distribuições de tamanho de partícula para os quatro reatores estudados podem ser observadas na Figura 7. Neste caso, quase nenhuma diferença pode ser observada entre os reatores horizontal e vaso agitado. Segregação de partículas tende a estreitar a distribuição de tamanhos de partícula para o caso do reator de leito fluidizado. Para dois "loops" em série a distribuição é mais larga e maiores tamanhos de partícula são obtidos.

Polipropileno bimodal encontra importante aplicações em áreas tais como: termoformagem e moldagem por sopro. Para produzir tal material, vários reatores em série operando a diferentes condições de temperatura, pressão e teores de hidrogênio (agente de transferência) são utilizados. Neste trabalho utilizou-se como exemplo o caso de dois vasos agitados em série e os dados industriais fornecidos por Hungenberg⁸ a fim de validar os resultados obtidos com o modelo proposto. Embora o modelo cinético com dois sítios catalíticos previamente mencionado seja adequado ao ajuste de curvas cinéticas experimentais, verificou-se que um número mínimo de 3 sítios catalíticos é necessário para reproduzir as curvas de cromatografia de permeação a gel (GPC) obtidas

experimentalmente. Os resultados encontram-se na Figura 8 aonde se pode observar a boa concordância entre o modelo e os dados experimentais.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, desenvolveu-se uma nova metodologia distribucional visando a modelagem em estado estacionário de processos industriais para a polimerização de olefinas. O modelo é geral no sentido de que propicia a descrição de vários reatores em série operando a diferentes condições de reação, a inclusão de limitações de transferência de massa e calor a nível de partícula, a análise de desempenho para diversos tipos de reatores químicos ("loop", leito fluidizado, vaso agitado, horizontal agitado), e o cálculo de distribuições de propriedades da resina (distribuição de peso molecular, tamanho de partícula, rendimento catalítico), de vital importância à caracterização de materiais poliméricos.

As aplicações do modelo desenvolvido não se restringem àquelas apresentadas nesse artigo. Em futuras publicações, serão explorados casos adicionais de interesse prático como: copolimerizações (ex.: Polietileno Linear de Baixa Densidade), produção de produtos multi-camada (ex.: copolímeros heterofásicos Polipropileno-EPR) e a ocorrência de superaquecimento de partículas, responsável por problemas de aglomeração e perda de produtividade, em diferentes reatores químicos.

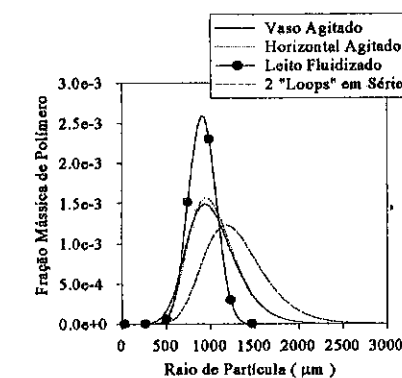


Figura 7 - Distribuição de Tamanhos de Partícula

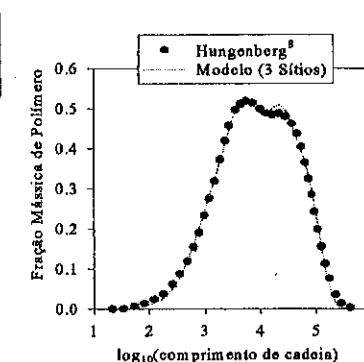


Figura 8 - Distribuição de Pesos Moleculares

REFERÊNCIAS

1. D. R. Burfield, I. D. McKenzie e P. J. T. Tait, Ziegler-Natta catalysis: A general kinetic scheme. *POLYMER*, 1972, 13, 302-326.
2. M. Caracotsios, Theoretical modelling of Amoco's gas phase horizontal stirred bed reactor for the manufacturing of polypropylene resins. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(10), 2591-2596.

3. C. M. Chen, Gas phase olefin copolymerization with Ziegler - Natta catalysts. Tese de Doutorado, 1993, University of Wisconsin - Madison
4. K. Y. Choi, X. Zhao e S. Tang, Population balance modeling for a continuous gas phase olefin polymerization reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53, 1589-1597.
5. J. A. Debling e W. H. Ray, Heat and mass transfer effects in multistage polymerization processes : Impact Polypropylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34, 3466 - 3480
6. G. Di Drusco e R. Rinaldi, Polypropylene - Process Selection Criteria. *Hydrocarbon Processing* November, 1984, 113-117.
7. R. Galvan e M. Tirrell, Orthogonal collocation applied to analysis of heterogeneous ziegler-natta polymerization. *Computers and Chemical Engineering*, 1986, 10(1), 77-85.
8. K. D. Hungenberg, Strategies for PP-Homo and Copolymers with Broadened MWD in Stirred Bed Gas Phase Reactors, 4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering - *DECHEMA Monographien*, 1992, Berlin, 12-14 October.
9. R. A. Hutchinson, Modelling of Particle Growth in Heterogeneous Catalyzed Olefin Polymerization. Tese de Doutorado, 1990, University of Wisconsin-Madison.
10. S. Kang, P. Yoon e W. K. Lee, Steady state particle growing with segregation in a fluidized bed granulator. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1989, Vol. 22, No. 5.
11. J. Y. Kim, Modeling of addition polymerization systems. Tese de Doutorado, 1989, University of Massachusetts
12. D. Kunii e O. Levenspiel, Fluidization Engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, 1991, Boston.
13. K. McAuley, Modelling, estimation and control of product properties in a gas phase polyethylene reactor. Tese de Doutorado, 1991, McMaster University
14. D. Ramkrishna, The status of population balance models, *Reviews in chemical engineering*, 1985, 3(1), 45-95
15. J. J. Zacca e W. H. Ray, Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(22), 3743-3765.
16. J. J. Zacca, J. A. Debling e W. H. Ray, Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins. Part I: Basic Principles and Illustrative Examples - Polypropylene. *Chemical Engineering Science*, 1995, 51(21), 4859-4886.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALÍSE

Estudo do Desempenho de Catalisadores Metalocênicos Suportados em Zeólita para Polimerização de Etileno

Maria de Fátima V. Marques^{1,2}
Flávia Resende²
Fernanda M. B. Coutinho²

RESUMO

Neste trabalho foram preparados catalisadores metalocênicos à base de Cp_2ZrCl_2 suportados na zeólita mordenita e foram avaliados na polimerização de etileno. Duas séries de catalisadores foram preparadas; na primeira o composto metalocênico foi suportado diretamente na zeólita e na segunda a mordenita foi pré-tratada com MAO e posteriormente Cp_2ZrCl_2 foi fixado. Os catalisadores suportados apresentaram alta atividade e produziram polietilenos com pesos moleculares superiores aos sintetizados pelo catalisador metalocênico precursor, sendo que a polidispersão manteve-se estreita. Contrariamente ao esperado, os catalisadores preparados através do pré-tratamento com MAO apresentaram menor atividade que aqueles obtidos pela fixação direta do composto metalocênico.

ABSTRACT

In this work metallocene catalysts based on Cp_2ZrCl_2 supported on zeolite mordenite were prepared and evaluated in ethylene polymerization. Two series of catalyst were produced; in the first the metallocene compound was supported directly on zeolite and in the second one mordenite was pre-treated with MAO and afterwards Cp_2ZrCl_2 was fixed. The supported catalyst showed high activity and produced higher molecular weight than that obtained through the homogeneous catalyst precursor, the narrow polydispersion was maintained. The supported catalysts prepared with MAO/ Cp_2ZrCl_2 surprisingly showed lower activities than those obtained by direct fixation of the metallocene compound.

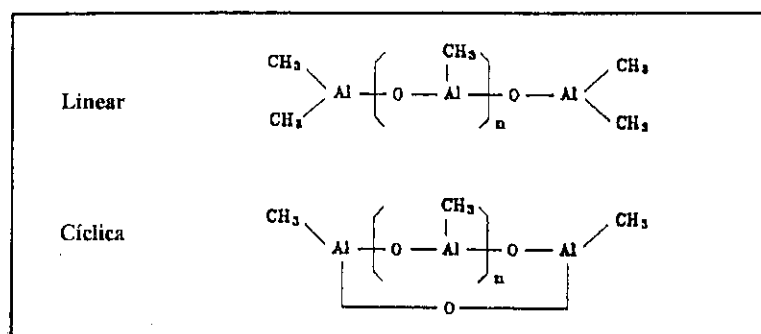
INTRODUÇÃO

Na década de 80 o emprego de metil-aluminoxano (MAO) em combinação com um complexo metalocênico foi a grande descoberta da Química no campo da catálise Ziegler-Natta. Desde então este sistema catalítico vem sendo intensivamente pesquisado e utilizado para diversas polimerizações, especialmente de olefinas. MAO é um oligômero cuja unidade repetitiva é $-\text{[Al}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]$. A estrutura do MAO ainda não está totalmente definida, sabe-se apenas que é uma estrutura intermediária entre a cíclica e a linear^{1,2} (Figura 1).

¹ Instituto de Química - UERJ

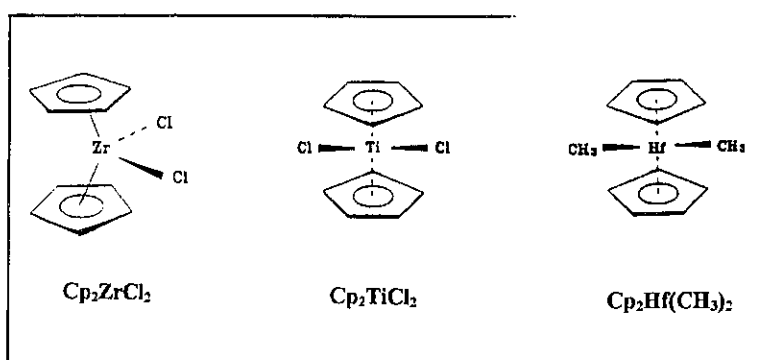
² Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ

Figura 1: Duas das possíveis estruturas propostas para o MAO¹



Os compostos metalocênicos ativos na catálise Ziegler-Natta são complexos organometálicos formados por um metal de transição, em geral Zr, Ti ou Hf, complexados com pelo menos um anel aromático substituído ou não (Figura 2).

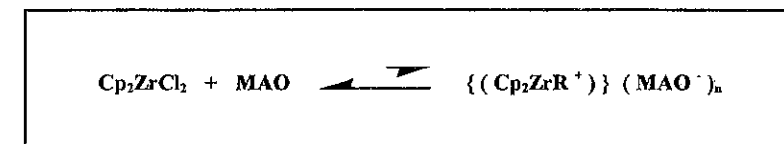
Figura 2: Exemplos de complexos metalocênicos



Esse sistema catalítico, altamente ativo, é solúvel em solventes hidrocarbonetos e possui como principal característica a existência de apenas um tipo de sítio ativo, o que confere-lhe a capacidade de produzir polímeros com polidispersões peculiarmente estreitas.

As várias funções desempenhadas pelo MAO em um sistema de polimerização³⁻⁵ são: estabilizar os cátions metalocênicos, impedir a desativação bimolecular, sequestrar impurezas, formar o complexo catiônico e alquilar o composto metalocênico para a formação da ligação ativa metal de transição - carbono (Esquema 1).

Esquema 1: Formação do complexo catiônico⁶



As desvantagens do uso desse sistema homogêneo são a necessidade de altas razões molares MAO/ metaloceno para se atingir elevadas atividades catalíticas (> 5000:1) e a ausência de controle morfológico da partícula do polímero produzido. A solução desses problemas poderá ser alcançada através do desenvolvimento de catalisadores metalocênicos suportados.

Os processos de polimerização Ziegler-Natta mais modernos, em fase gasosa, utilizam sistemas catalíticos heterogêneos. O emprego desses novos sistemas nas plantas industriais já existentes (em fase gasosa ou em suspensão) requer que os catalisadores metalocênicos sejam heterogeneizados através da sua fixação em um suporte. Dessa forma a quantidade de MAO necessária para manter a alta atividade diminui, uma vez que a desativação bimolecular do composto metalocênico torna-se mais difícil, abaixando consequentemente o custo desses catalisadores.

Com o domínio da produção de sistemas metalocênicos heterogeneizados o processo industrial de polimerização passa a ser bem mais econômico. O polímero obtido apresenta-se em forma de grãos simplificando o processo e, consequentemente, controlando possíveis perdas do produto.

A fixação direta do composto metalocênico em suportes como sílica e alumina tem levado a obtenção de catalisadores bem menos ativos⁷ quando comparados com os sistemas homogêneos precursores. A desativação parcial é devida a reações indesejáveis entre o composto metalocênico e alguns sítios ácidos na superfície desses suportes⁸. O controle da acidez superficial do suporte é portanto um fator que deve levar à obtenção de catalisadores heterogêneos com melhores desempenhos. No caso da sílica e da alumina tem sido testada outra possibilidade para a heterogeneização do composto metalocênico: o pré-tratamento dos suportes com MAO e posterior fixação do composto metalocênico. Segundo alguns pesquisadores⁹⁻¹¹ o tratamento com MAO protegeria o metaloceno da desativação durante sua fixação.

O suporte estudado neste trabalho foi a zeólita mordenita. As zeólitas são aluminosilicatos que apresentam estrutura cristalina altamente ordenada formada pela combinação tridimensional de tetraedros de TO_4 ($T = Si, Al$). Esses tetraedros são ligados uns aos outros por átomos de oxigênio. As zeólitas possuem canais e cavidades de dimensões moleculares cujo diâmetro varia conforme cada tipo de zeólita. A mordenita porém, permite apenas a difusão unidimensional de moléculas maiores em sua estrutura. Esta zeólita tem ainda como característica especial uma alta razão Si/Al.

Apesar de alguns autores^{12,13} afirmarem que compostos metalocênicos são fixados no interior de algumas zeólitas, há uma grande controvérsia sobre a localização do sítio ativo de polimerização. Segundo trabalhos já publicados¹⁴⁻¹⁶, os

catalisadores suportados em mordenita foram os que apresentaram o melhor desempenho nas polimerizações de olefinas dentre várias zeólitas testadas como suporte, apesar de possuírem características texturais aparentemente menos promissoras. Nesses trabalhos foi mostrado que maiores razões Si/Al nas zeólitas resultam em melhor desempenho para os catalisadores suportados. Esses resultados parecem indicar que atividades catalíticas mais altas são obtidas quando os átomos de alumínio na rede cristalina da zeólita possuem densidade de carga negativa relativamente baixa. Acredita-se que o complexo metalocênico catiônico seja fixado nas espécies de Al da superfície da zeólita mordenita.

EXPERIMENTAL

1. Materiais

- A zeólita mordenita na forma sódica (NaM) foi cedida pela PQ Corporation e utilizada como recebida.
- O MAO foi doado pela Witco como uma solução toluênica a 30% p/p, e utilizado como recebido.
- O tolueno foi purificado por destilação, sendo antes refluxado sob fluxo de nitrogênio em balão contendo sódio e benzofenona.
- O nitrogênio foi desoxigenado e seco passando por colunas de catalisador de cobre e de peneira molecular.
- Etileno e propileno foram secos passando por peneira molecular.
- Cp_2ZrCl_2 da Wako Pure Chemical Industry Ltd. foi utilizado conforme recebido.

2. Métodos

2.1. Tratamento do suporte

A mordenita na forma sódica foi seca em estufa a 120°C por 24h, em seguida foi calcinada a 2°C/min. até 300°C e foi mantida nessa temperatura por 2h, sempre sob fluxo de nitrogênio.

2.2. Síntese do catalisador suportado

Duas séries de catalisadores suportados foram sintetizadas neste trabalho:

- Série S01: Solução de cloreto de dicitopentadienil zircônio (Cp_2ZrCl_2) em tolueno foi impregnada diretamente na zeólita, com agitação magnética sob refluxo por 8h em banho de óleo a 110°C e em seguida foi lavada com tolueno.
- Série S02: A zeólita foi pré-tratada com MAO ($[\text{Al}] = 2.5 \text{ mmol/g zeólita}$) por 4 h em banho de água a 50°C e em seguida foi lavada com tolueno a quente. Finalmente foi adicionado Cp_2ZrCl_2 nas mesmas condições descritas na série S01.

Nas duas séries foram feitas variações nas concentrações de Zr/g zeólita e Al/g zeólita para se obter o ponto de saturação dos catalisadores.

2.3. Homopolimerização de etileno

As reações de homopolimerização de etileno foram realizadas em 100ml de tolueno a 50°C por 1h. A concentração de zircônio (0,005 mmol/ 100 ml tolueno), a razão Al/Zr (2000:1) e a pressão do gás de monômero (100 mm Hg) foram mantidas constantes em todas as polimerizações. Os materiais utilizados foram, um balão de 250 ml de 3 bocas (reator), agitação mecânica e seringas de vidro (para a transferência de reagentes). Após 1 h, a polimerização foi interrompida pela adição de solução de metanol/HCl a 5%. O polímero foi filtrado, lavado com metanol e em seguida seco em estufa 60°C por 4 h.

3. Caracterização de suporte

A zeólita foi caracterizada por medidas de absorção de nitrogênio no aparelho Micromeritics ASAP 2000 para a determinação da área específica e do volume de poros, que foram respectivamente calculados pelos métodos BET e BJH. A razão Si/Al foi determinada por MAS/NMR, no espectrômetro VARIAN VRX-300.

4. Caracterização do polímero

Os polímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando solução de 1,2,4-triclorobenzeno a 135°C no cromatógrafo Waters 150-CV-Plus, para determinar o peso molecular médio (Mw) e a polidispersão (Mw/Mn).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mordenita calcinada utilizada possui área específica (S_{BET}) de 344 m²/g, área externa igual a 21 m²/g e volume de microporos de 0,15 cm³/g e de mesoporos de 0,18 cm³/g. A razão Si/Al na rede cristalina foi de 4,7 (SAR=9,5) e não foram detectadas espécies de Al fora da rede.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das polimerizações de etileno.

Os catalisadores suportados na zeólita mordenita apresentaram alta atividade catalítica, tomando-se como comparação o catalisador homogêneo precursor. O estudo de variação da concentração de zircônio no suporte mostrou que o catalisador sintetizado com 0,050 mmol Zr/g suporte produziu a maior atividade catalítica (g PE/g cat. h) em comparação com os catalisadores preparados com 0,100 mmol e 0,025 mmol. Provavelmente a concentração de saturação do suporte mordenita deve estar em torno de 0,050 mmol Zr/g suporte para o composto metalocênico empregado neste trabalho.

Contrariamente ao observado por outros autores⁹⁻¹¹ para os catalisadores suportados em sílica ou alumina, o pré-tratamento com MAO, no caso da zeólita mordenita, diminuiu a atividade em todos os catalisadores sintetizados, isto é, os catalisadores da série S02 apresentaram atividade catalítica menor do que os da série S01. Sabe-se que a zeólita NaM possui muitos grupos silanol na sua rede cristalina¹⁷ e que esses grupos estão preferencialmente localizados nos defeitos de sua rede.

Tabela 1: Resultados de polymerizações de etileno

Tipo de catalisador	[Zr] ^a (mmol/g suporte)	Rendimento (g)	Atividade catalítica (KgPE/molZr h)	Atividade catalítica (g PE/g cat. h)	Mw.10 ⁻⁵	Mw/Mn
S01	0,025	5,38	1076	26,9	5,24	1,7
S02		3,45	690	17,3	8,79	2,0
S01	0,050	5,45	1090	54,5	7,95	2,0
S02		3,78	756	37,8	8,74	2,0
S01	0,100	3,66	732	36,6	7,89	2,0
S02		3,46	692	34,6	8,74	2,0
Cat. homogêneo	—	8,42	1684	—	2,49	1,9

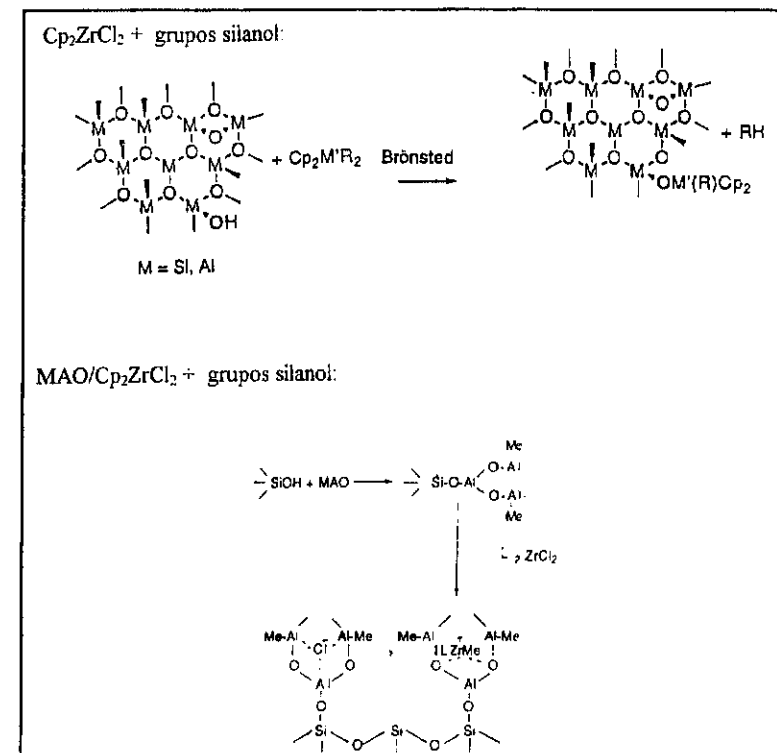
tempo=1h; temperatura=50°C; P=100 mm Hg (Et); [Al] no cat.=2,5 mmol/g suporte (a) adicionado no suporte

Os resultados obtidos em nosso trabalho indicam que os grupos silanol não devem estar acessíveis ao catalisador, pois levaria a fixação de zircônio não ativo. Da mesma forma, esses grupos também não estão acessíveis ao MAO e as reações esquematizadas na Figura 3 não devem ocorrer, mas somente as reações com os sítios ácidos de Lewis. Acredita-se, portanto, que a mordenita não possui quantidade significativa de sítios ácidos de Brønsted acessíveis e assim o MAO adicionado no pré-tratamento deve permanecer adsorvido em posições onde poderia ser fixado o composto de zircônio potencialmente ativo.

Uma vantagem importante observada é que, utilizando os catalisadores suportados em mordenita, são obtidos polietilenos com pesos moleculares mais altos do que aqueles produzidos com o catalisador homogêneo precursor, mantendo ainda a polidispersão estreita.

Pode ser observada uma tendência dos polímeros produzidos pelo catalisador da série S02 apresentarem peso molecular médio cerca de 10% mais alto do que os da série S01. É possível que, apesar dos catalisadores da série S02 apresentarem um menor número de centros ativos, eles sejam mais estáveis, o que explicaria o aumento do peso molecular do polietileno sintetizado.

Figura 3: Reações possíveis entre Cp₂ZrCl₂ ou MAO/Cp₂ZrCl₂ com os grupos silanol



CONCLUSÕES

A zeólita mordenita pode ser considerada como um bom suporte para o catalisador metalocênico testado, uma vez que foram obtidas elevadas atividades catalíticas (em relação ao catalisador homogêneo precursor) e altos pesos moleculares médios para os polietilenos produzidos, mantendo ainda a estreita distribuição de peso molecular. O pré - tratamento da zeólita com MAO, contrariamente ao observado para a sílica, foi prejudicial em termos de atividade catalítica, apesar do peso molecular dos polímeros ser ligeiramente superior comparado com os produzidos pelos catalisadores da série S01 (sem o pré-tratamento com MAO).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PADCT/CNPq, a NUCAT-PEQ/COPPE/UFRJ, ao CENPES-Petrobrás, a Polibrasil Polimeros S/A, a Witco GmbH, a FAPERJ e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. J. Huang and G. L. Rempel, *Program. Polym. Sci.*, **1995**, V. 20, p. 459.
2. W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chemie, Rapid Commun.*, **1983**, V. 4, p. 417.
3. B. Riegel, C. Janiak, *Die Angew. Makromol. Chemie*, **1994**, V. 215, p.36.
4. C. Janiak, B. Rieger, R. Voelkel, H. G. Braun, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, **1993**, V. 31, p. 2959.
5. J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, **1988**, V. 26, p. 3089.
6. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Maymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, V. 34, p. 1143.
7. S. Wang, B. A. Kuntz, S. N. S. Collins, D. Harrison, I. Coulter, *Worldwide Metallocene Conference, Metcon '95*, 1995.
8. S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules*, **1992**, V. 25, p. 1780.
9. W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chemie, Rapid Commun.*, **1993**, V. 14, p. 239.
10. M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto, P. Locatelli, T. Dall'occo, *Makromol. Chemie, Rapid Commun.*, **1995**, V. 16, p. 581.
11. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, *Die Angew. Makromol. Chemie*, **1994**, V. 223, p.155.
12. Ciardelli et al. in "Catalysts Design for Tailor-made Polyolefins" K. Soga and M. Terano, Eds Kodansha Elsevier, Tokyo 1994, p. 257
13. Soo Ko et al., *Macromol., Rapid Commun.*, **1996**, V. 17, p. 749
14. M. F. V. Marques, F. M. B. Coutinho, em *Proceedings of 36th International Symposium on Macromolecules*, 1996, Seoul, Korea
15. M. F. V. Marques, F. M. B. Coutinho, *Proceedings of VII International Macromolecular Colloquium*, 1996, Gramado, Brasil.
16. Marques, C. Henriques, J. Monteiro, S. Menezes, F. Coutinho, *Makromol. Chem. and Physics*, **1997**, (submitted).
17. Sohn et al - *Zeolites*, **1986**, V. 6, p. 225.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Oxidação de Monoterpenos Bíclicos Catalisada por Paládio Utilizando Peróxido de Hidrogênio como Oxidante

- Vinícius M. S. Ferreira¹
- Patricia A. Robles-Dutenhefner¹
- Elena Gusevskaya¹

RESUMO

Foram desenvolvidos métodos seletivos e eficientes para a oxidação dos monoterpenos bíclicos: β -pineno e canfeno por peróxido de hidrogênio em soluções de ácido acético, utilizando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalisador. O β -pineno formou acetatos alílicos e o canfeno, o monoacetato de canfeno-3,8-diol em alto rendimento. A reação de oxidação compete com o rearranjo do esqueleto dos monoterpenos seguido de uma adição nucleofílica. A utilização de benzoquinona em quantidade catalítica exerce um efeito favorável na estabilidade do catalisador e na seletividade da formação de monoacetato de glicol.

ABSTRACT

Selective and efficient method for the oxidation of bicyclic monoterpenes, *i.e.*, β -pinene and camphene, by hydrogen peroxide catalyzed by $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in acetic acid solutions has been developed. β -Pinene gave the allylic acetates, and camphene gave monoacetate of camphene-3,8-diol in high yields. The oxidation reaction competes with the skeletal rearrangement of monoterpenes accompanied with a nucleophilic addition. The introduction of benzoquinone in catalytic amounts exerts a beneficial effect on catalyst stability and selectivity for glycol monoacetate.

INTRODUÇÃO

A funcionalização oxidativa de monoterpenos representa uma importante rota para a utilização de produtos naturais abundantes e de baixo custo. Alguns de seus derivados oxigenados são importantes materiais para a indústria farmacêutica e de aromas¹. Embora as reações de oxidação de olefinas catalisadas por complexos de paládio estejam desenvolvidas como importantes métodos de síntese, não há muita informação na literatura em relação às suas aplicações na síntese de produtos naturais. Em um estudo anterior, encontramos que o limoneno pode ser eficiente e seletivamente oxidado por O_2 , na presença do sistema catalítico $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$, em ácido acético, resultando como produto o acetato de carvoila com excelentes rendimentos^{2,3}.

Na tentativa de estender esta metodologia de oxidação para os monoterpenos bíclicos como α -pineno, β -pineno e canfeno, observou-se que o CuCl_2 atuando como um ácido de Lewis promove indesejáveis rearranjos do esqueleto desses monoterpenos, seguidos de adição nucleofílica de grupos cloreto e acetato. Isto resulta em uma baixa

¹ Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais

seletividade para os produtos de oxidação. Nossos esforços estão direcionados em desenvolver sistemas catalíticos sem CuCl_2 para a oxidação seletiva de monoterpenos bicíclicos.

O objetivo deste estudo foi investigar a utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante final para a oxidação de monoterpenos bicíclicos tais como: α -pineno, β -pineno e canfeno. O peróxido de hidrogênio é um oxidante de baixo custo, não é nocivo ao meio ambiente, e utilizado em oxidações catalíticas em diversos estudos⁴. Neste trabalho, relatamos os resultados obtidos da oxidação de β -pineno e canfeno por peróxido de hidrogênio, em ácido acético e condições moderadas (0,1 MPa, 60°C) na presença do catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Até onde sabemos, estas reações catalíticas não se encontram descritas na literatura até o presente momento.

EXPERIMENTAL

Os monoterpenos canfeno (1), β -pineno (2), α -pineno (3), e R-(+)-limoneno (4) foram destilados antes de sua utilização. As reações foram realizadas em um reator de vidro com agitação magnética conectado a uma bureta para monitoramento do consumo de oxigênio (oxidante final em alguns experimentos). H_2O_2 (30% v:v) foi adicionado na solução de olefina, sal de paládio e co-oxidante (quando utilizado) em ácido acético (5-10 mL). A mistura foi aquecida até atingir a temperatura desejada e mantida sob agitação pelo tempo determinado. As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa (GC) em um cromatógrafo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar Carbowax 20 M e com detector de ionização de chama. Após separação por coluna cromatográfica ou por extração com uma solução de pentano-éter (1:1), os produtos foram identificados por RMN de ^1H e ^{13}C e GC-MS utilizando-se um espectrômetro Bruker CXP-400 (com tetrametilsilano como padrão interno e CDCl_3 como solvente) e um equipamento Hewlett-Packard MSD 5890/Serie II respectivamente. Simulações dos espectros no programa ADC/CNMR estavam de acordo com os espectros obtidos.

Acetato de pinocarvoila (15) MS (m/z int. rel.): 134/13; 119/25; 108/13; 93/11; 92/61; 91/100; 79/11; 69/20; 55/13; 53/11. ^1H NMR: δ 5,90 (d, 1H, $=\text{CH}$, $J=1,6\text{Hz}$); 4,98 (m, 1H, CHOAc); 4,94 (d, 1H, $=\text{CH}$, $J=1,6\text{Hz}$); 1,98 (s, 3H, OAc); 1,20 (s, 3H, CH_3); 0,57 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR: δ 170,58 (OCOCH_3); 155,83 (C^2); 111,32 (C^{10}); 66,81 (C^3).

Acetato de mirtênita (14) MS (m/z int. rel.): 134/10; 119/28; 108/13; 93/12; 92/36; 91/100; 79/14. ^1H NMR: δ 5,49 (m, 1H, $=\text{CH}$); 4,39 (d, 1H, CHHOAc , $J=1,5\text{Hz}$); 4,36 (d, 1H, CHHOAc , $J=1,5\text{Hz}$); 1,99 (s, 3H, OAc); 1,22 (s, 3H, CH_3); 0,75 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR: 170,97 (OCOCH_3); 142,79 (C^2); δ 121,31 (C^3); δ 66,80; (C^{10}).

Pinocarvoila (6) MS (m/z int. rel.): 134/17; 119/21; 109/20; 95/21; 92/67; 91/45; 83/70; 81/30; 79/25; 77/16; 70/55; 69/35; 67/23; 55/100; 53/30. ^1H NMR: δ 4,93 (br.d, 1H, $=\text{CH}$); 4,75 (br.d, 1H, $=\text{CH}$); 4,36 (m, 1H, CHOH); 1,30 (s, 3H, CH_3); 0,62 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR: δ 150,19 (C^2); 114,01 (C^{10}); 68,48 (C^3).

Monoacetato de canfeno-3,8-diol (composto novo) (17) MS (m/z int. rel.): 71/100; 59/30; 112/25; 95/15. ^1H -RMN δ 4,32 (s, 2H, CH_2OAc); 2,18 (s, 3H, OCOCH_3); 1,24 (s, 3H, CH_3); 1,19 (s, 3H, CH_3). ^{13}C -RMN δ 47,27 (C^1); 38,96 (C^2); 71,7 (C^3); 52,02 (C^4); 26,12 (C^5); 26,26 (C^6); 30,36 (C^7); 67,20 (C^8); 28,25 (C^9 ou C^{10}); 28,00 (C^9 ou C^{10}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

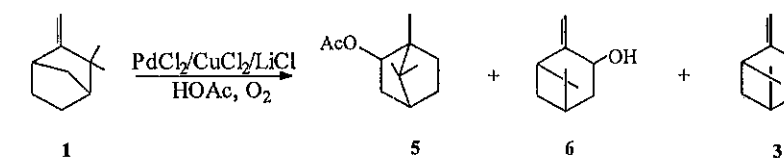
Em nossos estudos anteriores, observamos que o limoneno pode ser eficientemente oxidado por O_2 em ácido acético glacial, na presença do sistema catalítico $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{LiCl}$ resultando em acetato de carvoila com seletividade acima de 90%^{2,3}. A **Tabela 1** apresenta a distribuição dos produtos e a conversão dos substratos durante as reações dos monoterpenos bicíclicos: canfeno (1), β -pineno (2) e α -pineno (3) em condições semelhantes às da oxidação do limoneno. Foi observado que 1 sofre rearranjo do esqueleto seguido de adição de ácido acético resultando no acetato de bornila (5) como produto majoritário e 3, além do produto da oxidação (pinocarveol, 6) (**Tabela 1**, exp. 1; **Esquema 1**). A variação das condições (temperatura e concentração dos componentes do catalisador) não causou um efeito substancial na distribuição dos produtos. Na ausência de PdCl_2 , não foi observada a formação de pinocarveol (exp. 2).

Tabela 1

Reações de monoterpenos bicíclicos em ácido acético na presença de $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{LiCl}$

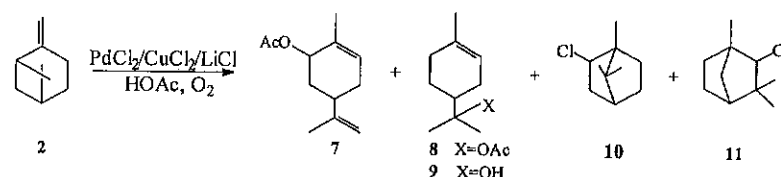
Exp.	Olefina	Tempo (h)	Conv. ^a (%)	Distribuição dos produtos ^a (%)									
				1	3	4	5	6	7	8	10	11	12
1 ^b	canfeno	1	10	18			55	27					
		3	20	14			63	23					
2 ^{b,c}	canfeno	2	34	32			68	tr. ^c					
		0,4	83			16			6	31	25	9	13
3 ^d	α -pineno	3	99	2		4			26	27	29	10	2
		0,4	80	7		19				29	24	8	13
4 ^{c,d}	α -pineno	3	99			18			4	25	27	10	9
		0,4	99	5	10	16			tr. ^c	23	23	13	10
5 ^d	β -pineno	3	99	5		3			25	22	28	15	2
		0,4	99	5	6	17				25	13	22	12
6 ^{c,d}	β -pineno	3	99	6		19			tr. ^c	23	27	15	10

^a Determinado por cromatografia gasosa. ^b Condições de reação: [olefina]= 1,00 mol L⁻¹, $[\text{PdCl}_2]= 10^{-2}$ mol L⁻¹, $[\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}]= 0,2$ mol L⁻¹, $[\text{LiCl}]= 0,5$ mol L⁻¹, O_2 (0,1 MPa), 80°C. ^c $[\text{PdCl}_2]= 0$. ^d Condições de reação: [olefina]= 1,00 mol L⁻¹, $[\text{PdCl}_2]= 10^{-2}$ mol L⁻¹, $[\text{CuCl}_2]= 0,1$ mol L⁻¹, $[\text{LiCl}]= 0,7$ mol L⁻¹, O_2 (0,1 MPa), 80°C. ^e Traços.



Esquema 1

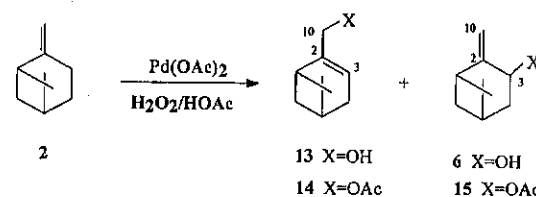
Uma conversão quase completa de **2** e **3** foi observada após 3 horas de reação a 80°C. Os principais produtos formados foram: acetato de carvoila (**7**) (85% *trans*) (máximo 25%), acetato de α -terpenila (**8**), cloreto de bornila (**10**) e cloreto de fenchila (**11**) (Esquema 2). Além disso, foram detectados os produtos de rearranjos do esqueleto de pinenos, *i.e.*, limoneno (**4**), α -terpinoleno (**12**) e canfeno (**1**). As distribuições dos produtos obtidos a partir de α -pineno e β -pineno foram similares. A análise por cromatografia gasosa, mostrou que no período inicial de reação a velocidade de isomerização do esqueleto, que resulta nos produtos **4**, **8**, **10** e **11**, supera significativamente a da formação de **7**. O produto **7** possivelmente forma-se como resultado da oxidação alílica do limoneno, um produto intermediário. Na ausência de PdCl_2 , os produtos alílicos não são formados (exp. 4 e 6).



Esquema 2

Os resultados obtidos mostram que a utilização do sistema catalítico $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ para a oxidação de **1**, **2**, e **3** é limitada, pois o CuCl_2 , atuando como um ácido de Lewis, promove indesejáveis rearranjos do esqueleto e adições nucleofílicas de grupos acetato e cloreto. A seletividade para os produtos da oxidação alílica não ultrapassa 25% da quantidade de terpeno convertido. Devido a estes fatores, concentramos nossos esforços em desenvolver um sistema catalítico ausente de CuCl_2 para a oxidação seletiva de monoterpenos bicíclicos.

Observamos que **2** sofre uma oxidação alílica rápida e seletiva por H_2O_2 na presença de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ obtendo-se pinocarvoila (**6**), acetato de pinocarvoila (**15**) e acetato de mirtenila (**14**) com uma seletividade acima de 75% e uma conversão quase completa (Tabela 2, Esquema 3). Rearranjos do esqueleto de **2**, seguidos de adição nucleofílica, ocorrem na solução reacional e competem com a oxidação alílica levando à formação de acetato de bornila (**5**), acetato de fenchila (**16**), acetato de α -terpenila (**8**) e α -terpinol (**9**) como produtos principais.



Esquema 3

Tabela 2

Oxidação de β -pineno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em solução de ácido acético^a

Exp.	[H ₂ O ₂]	Tempo	Conversão	Distribuição dos produtos ^b (%)								Seletividade ^c
				alílicos			outros					
	(mol L ⁻¹)	(min)	(%)	6	14	15	5	8	9	16	(%)	
1	1,8	20	83	20	17	29	5	8	5	2	66	
		40	100	19	21	32	5	7	3	4	72	
2 ^d	1,8	90	80	tr.	tr.	5	10	40	40	5	5	
3 ^e	1,8	90	50	20	20	40	tr.	7	3	tr.	80	
4	1,35	120	100	19	23	28	3	11	3	6	70	
5	0,9	120	85	20	24	30	3	11	3	3	74	
		140	86	21	24	30	3	11	3	3	75	
6	0,7	90	66	20	24	29	2	13	3	3	73	
		110	68	19	23	28	2	14	3	3	70	

^a Condições de reação: $[\beta\text{-pineno}] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, 60°C. ^b Determinado por cromatografia gasosa. Foram observados em torno de 5-10% de produtos não identificados. ^c Seletividade para a formação dos produtos alílicos (**6**, **14**, **15**). ^d Na ausência de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 30°C.

Na ausência de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, são formados **8**, **9** e pequenas quantidades de **5**, **16** e **15** (exp. 2). Sem os substratos oxidáveis, o H_2O_2 decompõe-se em O_2 na presença de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Estudamos o efeito da quantidade de H_2O_2 na distribuição dos produtos, velocidade de reação e conversão final do substrato (Tabela 2, exp. 1, 4-6). A diminuição da concentração de H_2O_2 não influencia na seletividade da oxidação alílica, mas diminui significativamente a velocidade de reação. Por exemplo, a conversão completa de **2** é obtida após 40 min com $1,8 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{olefina} = 3:1$), enquanto que, com $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{olefina} = 1,8:1$) o tempo necessário para uma conversão de 90% aumenta para 2,5 h (exp. 1 e 5). Com $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{olefina} = 1,4:1$), observou-se uma conversão de 66% em 1,5 h (exp. 6). Com o aumento do tempo de reação não ocorre mais formação de produtos da oxidação alílica. Para completar a conversão do substrato é necessário uma quantidade adicional de H_2O_2 . A diminuição de temperatura leva a um ligeiro aumento da seletividade, entretanto, a velocidade de reação diminui significativamente.

Reoxidantes tais como benzoquinona (BQ) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram testados como aditivos para o catalisador de paládio. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ promove uma decomposição rápida de H_2O_2 , não sendo um co-catalisador adequado. Os produtos formados a partir de **2** na presença do sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram **8** e **9**, resultantes da isomerização de β -pineno e adição de H_2O ou HOAc .

A benzoquinona utilizada como co-catalisador exerce diversos efeitos na reação, um dos mais importantes é o aumento da estabilidade do catalisador, devido à reoxidação eficiente de $\text{Pd}(0)$. A precipitação do Pd metálico não ocorre na presença de BQ, inclusive em altas concentrações de H_2O_2 . A hidroquinona formada é reoxidada por H_2O_2 . Nós estudamos o efeito da concentração de BQ na distribuição dos produtos e na velocidade de reação (Tabela 3). Observou-se que, a proporção molar de Pd/BQ que favorece a oxidação alílica é 1:4 (exp. 3). Anteriormente, Mimoun *et al.*⁵ relataram os efeitos benéficos da BQ na oxidação alílica de olefinas monocíclicas e lineares.

Tabela 3

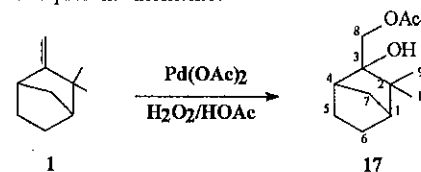
Oxidação de β -pineno por peróxido de hidrogênio em ácido acético contendo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e benzoquinona (BQ)^a

Exp.	[BQ]	Conversão	Distribuição dos produtos ^b (%)								Seletividade ^c
			alificos			outros					
			6	14	15	5	8	9	16	(%)	
	(mol L ⁻¹)	(%)									
1	0	64	19	20	30	2	13	4	6	69	
2	10 ⁻²	60	18	22	28	tr.	25	2	tr	68	
3	2x10 ⁻²	82	20	22	30	3	14	4	2	72	
4	6x10 ⁻²	68	24	21	16	5	22	2	5	61	
5	10 ⁻¹	47	19	24	28	tr.	15	5	tr.	71	

^a Condições de reação: [β -pineno] = 0,50 mol L⁻¹, [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$] = 5x10⁻³ mol L⁻¹, [H_2O_2] = 1,0 mol L⁻¹, 60°C, tempo de reação 1h. ^b Determinado por cromatografia gasosa. Foram observados em torno de, 5-10% de produtos não identificados. ^c Seletividade para a formação dos produtos alifáticos (6, 14, 15).

É interessante observar que o α -pineno (3), monoterpene que possui na sua estrutura uma ligação dupla endocíclica, não sofre oxidação por H_2O_2 na presença de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em condições similares nas quais ocorre uma oxidação rápida do β -pineno. Após 1,5 h recupera-se somente o material de partida. Além disso, observamos que o limoneno (4) também não sofre uma oxidação, formando um complexo π -alílico estável com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Dessa forma, a extensão da acetoxilação alílica no sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}_2$ para outros monoterpenos é fortemente influenciada pelas suas estruturas.

Verificou-se a forte influência da estrutura da olefina sobre a natureza do produto estudando a oxidação de canfeno (1). Este monoterpene bicíclico apresenta em sua estrutura uma ligação dupla exocíclica e somente um hidrogênio alílico, o qual não é eliminado facilmente. Em solução de ácido acético contendo H_2O_2 e quantidades catalíticas de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, o canfeno sofre uma conversão quase completa formando somente um produto principal atingindo uma seletividade de até 80% (Tabela 4, exp. 1). Este produto não se forma na ausência de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (exp. 2). Utilizando as técnicas GC-MS, RMN de ¹H e ¹³C identificou-se o produto como monoacetato de canfeno-3,8-diol (17) (Esquema 4). Os demais produtos (formados em pequenas quantidades) não foram identificados até o presente momento.



Esquema 4

A seletividade para a formação de 17 aumenta com a diminuição da temperatura: de 65% a 80°C (exp. 4) para 85% a 40°C (exp. 5). A concentração de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ afeta ligeiramente a seletividade da reação. Reduzindo-se a concentração de

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ de 10⁻² mol L⁻¹ para 5x10⁻³ mol L⁻¹, a seletividade para formação de 17 aumenta de 80% para 85% (exp. 1 e 3). Entretanto, devido ao decréscimo na velocidade (e consequentemente, um aumento no tempo de reação) com a diminuição de temperatura e concentração do catalisador, ocorre a decomposição de H_2O_2 e torna-se necessário adicionar H_2O_2 ao sistema para completar a conversão do substrato. Com o objetivo de evitar o acúmulo de H_2O_2 no meio reacional, injetou-se H_2O_2 lentamente (durante 30 min, exp. 6, e 120 min, exp. 7), aplicando a técnica descrita em um trabalho anterior⁵. Foi observado que ocorre um decréscimo drástico na seletividade, além da diminuição na velocidade de reação.

Tabela 4

Oxidação de canfeno por peróxido de hidrogênio em solução de ácido acético contendo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ^a

Exp.	[Pd(OAc) ₂] x10 ² (mol L ⁻¹)	[BQ] x10 ² (mol L ⁻¹)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^{b,c} (%)
1	1	0	60	50	82	80
				120 ^d	97	65
2	0	0	60	50	<3	0
				120	<5	traços
3	0,5	0	60	60	58	85
				130	68	85
4	1	0	80	45	60	65
				65	65	65
5	1	0	40	45	28	85
				120	50	85
6 ^e	1	0	60	60	94	57
7 ^f	1	0	60	60	30	35
				120	55	40
8 ^{e,f}	1	4	60	60	65	95
				120	83	95
				160	94	95
9 ^{e,h}	1	4	60	60	97	85

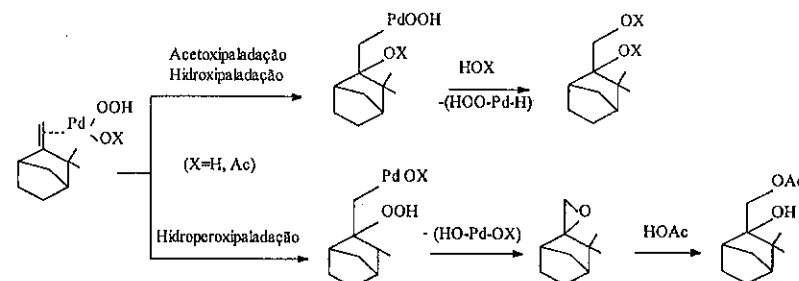
^a Condições de reação: [canfeno] = 0,50 mol L⁻¹, [H_2O_2] = 1,0 mol L⁻¹. ^b Determinado por cromatografia gasosa. ^c Seletividade da formação de monoacetato de canfeno-3,8-diol (17). Além de 17 foram observados outros produtos não identificados (provavelmente produtos da condensação de 17). ^d Após 1 hora, adicionou-se H_2O_2 (1,0 mol L⁻¹) na solução da reação para completar conversão de 1. ^e Adição lenta (durante 30 min) de H_2O_2 . ^f Após 2 horas, adicionou-se H_2O_2 (0,5 mol L⁻¹) na solução de reação para completa conversão de 1. ^g Adição lenta (durante 120 min) de H_2O_2 . ^h [canfeno] = 0,25 mol L⁻¹.

Constatamos que sempre ocorria a diminuição da seletividade nas conversões elevadas do substrato (exp. 1 e 6). Utilizando-se quantidades catalíticas de benzoquinona (BQ/Pd=4:1) como co-catalisador, observou-se um efeito favorável sobre a seletividade de formação de 17, inclusive em conversões altas de 1. Por exemplo, a seletividade atinge o valor de 95% na conversão 83% (exp. 8) e 85% na conversão 97% (exp. 9).

A acetoxilação de β -pineno e canfeno catalisada por Pd(II) pode ser interpretada como um ataque nucleofílico por dois nucleófilos: H_2O_2 e HOAc, na olefina

coordenada ao Pd na forma π - ou π -alílica. A natureza dos produtos de reação depende muito da forma de coordenação, a qual, por sua vez é determinada pela estrutura da olefina. Os derivados alílicos de β -pineno (6, 14 e 15) são resultados de um ataque nucleofílico no intermediário π -alílico.

O único hidrogênio alílico da molécula de canfeno não é eliminado facilmente e não há hidrogênios ligados ao carbono β da dupla ligação, então sugere-se duas possíveis rotas para a formação de 17. Uma, via *hidroxipaladação* ou *acetoxipaladação* de olefina no complexo π do Pd, seguido de *heterólise* da ligação σ de C-Pd, formando os derivados do glicol. Outra, via *hidroperoxipaladação* da olefina no complexo π do Pd com a formação de epóxido seguido da abertura do anel do epóxido com HOAc:



Esquema 5

Concluindo, foram desenvolvidos métodos seletivos e eficientes para a oxidação de monoterpenos bicíclicos: β -pineno e canfeno, por peróxido de hidrogênio utilizando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalisador. Esta reação leva à formação de acetatos alílicos a partir de β -pineno, e monoacetato de glicol a partir de canfeno. A adição de benzoquinona em quantidades catalíticas exerce efeitos favoráveis na estabilidade do catalisador e na seletividade da formação de monoacetato de glicol. Até onde sabemos, estas reações catalíticas não foram descritas na literatura até o presente momento.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPEMIG e PRPq da Universidade Federal de Minas Gerais pelo apoio financeiro. Agradecemos ao CNPq e à FAPEMIG pelas bolsas de doutorado (P.A.R.D.) e de iniciação científica (V.M.S.F.). Os autores agradecem ao Prof. Dr. Rodinei Augusti por seu auxílio nas análises de GC/MS e ao Sr. José Ailton Gonçalves pela assistência experimental.

REFERÊNCIAS

- 1 W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- 2 E.V. Gusevskaya e J.A. Gonçalves, em *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1995, vol. 2, p. 327.
- 3 E.V. Gusevskaya e J.A. Gonçalves, *J. Mol. Catal.*, 121, 1997, 131.
- 4 G. Strukul (Ed.) *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- 5 C. Jia, P. Muller e H. Mimoun, *J. Mol. Catal.*, 101, 1995, 127.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Alcoxicarbonilação de Terpenos Catalisada por Sistemas Pd/Sn em Fase Homogênea

- Lilian Lúcia da Rocha¹
- Adelson de Oliveira Dias¹
- Eduardo Nicolau dos Santos¹
- Elena Gusevskaya¹
- Rodinei Augusti¹

RESUMO

Na presente comunicação, apresentamos os resultados do estudo da alcoxicarbonilação de alguns monoterpenos de ocorrência natural como limoneno, canfeno e β -pineno. Os seguintes sistemas foram usados como catalisadores: $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{SnCl}_2/\text{PPh}_3$ e $\text{PdCl}_2(\text{difosfina})/\text{SnCl}_2/\text{PPh}_3$, onde as difosfinas são 1,2-bis(difenilfosfina)etano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano e 1,4-bis(difenilfosfina)butano. O efeito das variáveis reacionais na distribuição dos produtos foi estudado. A reação do β -pineno resultou exclusivamente em produtos de rearranjos do esqueleto carbônico seguido por ataque nucleofílico, sob catálise ácida. Produtos de alcoxicarbonilação não foram observados. O limoneno e o canfeno foram seletivamente convertidos nos ésteres lineares correspondentes.

ABSTRACT

In the present communication we show the results of study of the alkoxycarbonylation of naturally occurring monoterpenes, *i.e.*, limonene, camphene and β -pinene. The following systems were used to catalyze this reaction: $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{SnCl}_2/\text{PPh}_3$ and $\text{PdCl}_2(\text{diphosphine})/\text{SnCl}_2/\text{PPh}_3$ whose diphosphines were 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane and 1,4-bis(diphenylphosphino)butane. The effect of the reaction variables on the product distribution was studied. The reaction of β -pinene yields exclusively the products of the acid catalyzed skeletal rearrangement accompanied with a nucleophilic addition. No alkoxycarbonylation products were observed. Limonene and camphene were selectively converted into the corresponding linear esters.

INTRODUÇÃO

Pela reação de carboxilação, é possível obter-se derivados de ácido carboxílico a partir de uma olefina, monóxido de carbono e uma substância doadora de próton. A Figura 1 mostra, como exemplo, a carboxilação do etileno com os vários tipos de produtos possíveis de serem obtidos¹.

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas - UFMG

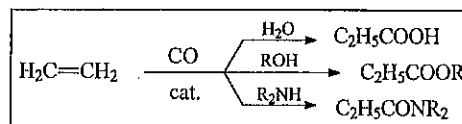


Figura 1- Carboxilação do etileno

No caso de olefinas dissimétricas, tais como monoterpenos, há a possibilidade da formação de dois regioisômeros. Estudos prévios mostram que usualmente as reações de carboxilação são catalisadas por complexos de cobalto, níquel, platina e paládio. Dentre estes, os complexos de paládio tem despertado maior interesse porque são efetivos mesmo a baixas pressões e apresentam alta seletividade¹.

Embora o processo de carboxilação tenha sido extensamente estudado para olefinas simples como o etileno, olefinas mais complexas ou funcionalizadas oferecem um vasto campo de estudo, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Dentre estas, monoterpenos de ocorrência natural, olefinas relativamente baratas e abundantes no território nacional, podem ser utilizadas para produzir ésteres de interesse para a indústria de perfumes. Além disso, representam um material de partida valioso para a síntese orgânica através da funcionalização da(s) ligação(ões) dupla(s) carbono-carbono. Recentemente comunicamos que a hidroformilação e oxidação seletiva de alguns monoterpenos, tais como limoneno, α -pineno, β -pineno e canfeno, são rotas promissoras para a obtenção de insumos valiosos como aldeídos, acetatos alílicos e álcoois.²⁻⁵. Nossos esforços são agora direcionados para a obtenção de ésteres a partir destes monoterpenos, através da carboxilação catalítica utilizando álcoois como doadores de prótons (alcoxicarbonilação).

EXPERIMENTAL

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma autoclave de 30 mL em aço 316 revestida com vidro. A autoclave foi carregada com o catalisador, cloreto de estanho(II), ligantes adicionais (fosfinas), pressurizada com monóxido de carbono e submetida à agitação e aquecimento adequados. Após o tempo reacional desejado, os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimatzu CG 14 B equipado com detector de ionização em chama, em coluna capilar de sílica fundida de 30 m/0.32 mm (d.i.) recoberta com carbowax 20M. Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas utilizando o equipamento Hewlett-Packard MSD 5890/série II.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alcoxicarbonilação do 1-hexeno e do limoneno

Inicialmente, testamos a atividade catalítica em reações de alcoxicarbonilação de alguns sistemas mistos de Ni/Sn e Pd/Sn. Como substratos modelos utilizamos o 1-hexeno (1) e o limoneno (2), para os quais a alcoxicarbonilação já havia sido descrita anteriormente^{6,7}. Os complexos *cis*-NiCl₂(PPh₃)₂, NiCl₂(dppp) e NiCl₂(dppb), onde dppp= 1,3-bis(difenilfosfino)propano e dppb= 1,4-bis(difenilfosfino)butano, foram por

nós preparados e testados em várias condições, não mostrando atividade catalítica na alcoxicarbonilação do 1-hexeno (1). Já o sistema PdCl₂(PPh₃)₂/SnCl₂/PPh₃ catalisou efetivamente a alcoxicarbonilação de 1 (100° C, P_{CO} = 4 MPa, 17 h, benzeno/metanol 4:1) com alta seletividade para os ésteres correspondentes (>95%) e alta regioseletividade, sendo que a proporção de heptanoato de metila (éster linear) e 2-metil-hexanoato de metila (éster ramificado) foi de 9:1.

Os resultados da alcoxicarbonilação de 2 catalisada por PdCl₂(PPh₃)₂ (I) e PdCl₂(PPh₃)₂/SnCl₂/PPh₃ são apresentados na Tabela 1 e os produtos formados são mostrados na Figura 2.

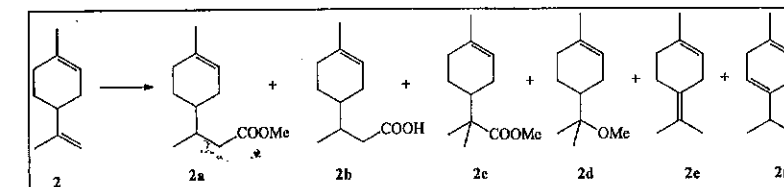


Figura 2- Alcoxicarbonilação do limoneno

Tabela 1 Alcoxicarbonilação do limoneno catalisada por PdCl₂(PPh₃)₂ (I) e PdCl₂(PPh₃)₂/SnCl₂/PPh₃

condições reacionais: [limoneno]/[Pd]= 100; benzeno: 5 mL; tempo de reação: 17 h; temperatura: 100°C; pressão (CO): 4MPa

Nº	limoneno (mmol)	MeOH (mL)	[P]/[Pd] ^a	[Sn]/[Pd] ^a	conv. (%)	distribuição dos produtos (%)				
						2a	2b	2c	2d	2e+2f
1	0.02	0,2	2	0	33	69	tr.	10	tr.	21
2	0.02	0,2	4	2,5	42	41	9	tr.	tr.	50
3	0.05	0,8	2	0	45	80	1	8	1	10
4	0.05	0,8	4	2,5	81	86	6	tr.	4	4

^aconcentrações atômicas

Os produtos da alcoxicarbonilação (2a, 2b e 2c) foram obtidos com alta quimiosseletividade (até 92 %) e excelente regioseletividade (2c+2d), sendo esta última favorecida pela presença de SnCl₂ e excesso de PPh₃ (compare exp. 3 e 4). A isomerização de 2, resultando 2e e 2f e a adição nucleofílica do metanol resultando 2d, competem com a alcoxicarbonilação. A distribuição dos produtos depende das concentrações dos componentes e, em soluções concentradas, a alcoxicarbonilação é favorecida, como podemos visualizar pela comparação das experiências 2 e 4. Estes estudos abrem boas perspectivas no sentido de se aproveitar uma matéria-prima (limoneno) de baixo custo no território nacional, obtendo-se produtos de elevado valor agregado.

Alcoxicarbonilação β-pineno

Neste trabalho, também testamos a atividade catalítica de *cis*-PdCl₂(PPh₃)₂ (I), *cis*-PtCl₂(PPh₃)₂ (II) e PtCl₂(dppb) (III), na presença ou não de SnCl₂ e PPh₃, na alcoxicarbonilação do β-pineno (3). Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

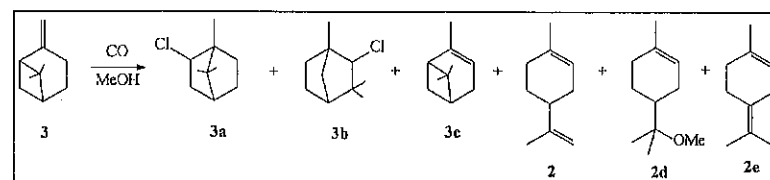


Figura 3- Alcoxicarbonilação do β-pineno

Tabela 2- Alcoxicarbonilação do β-pineno catalisada pelos complexos I, II e III.

condições reacionais : [β-pineno]/ [M]^a/ [SnCl₂·x2H₂O] = 100/1/2,5; MeOH= 0,2 mL; benzeno: 5 mL; temperatura: 100°C; pressão (CO): 4MPa.

N	cat.	β-pineno (mmol)	[P]/M ^{a,b}	tempo (h)	conv. (%)	distribuição dos produtos (%)					
						3a	2d	3b	2	3c	2e
5	I	0,02	4	17	10	28	tr.	11	16	38	7
6 ^c	I	0,02	2	18	5	28	tr.	6	6	60	tr.
7	I	0,02	6	25	11	30	9	12	14	25	10
8	I	0,05	4	16	8	29	28	14	8	14	7
9	II	0,05	4	18	12	24	24	12	10	23	7
10	III	0,05	4	16	16	17	14	7	14	44	4
11	I	0,05	4	16	15	23	27	13	10	20	7

^aM= Pd ou Pt; ^bconcentrações atômicas; ^csem SnCl₂

Os produtos reacionais detectados foram α-terpenil metil éter (2d), cloreto de bornila (3a), cloreto de fenchila (3b), limoneno (2), α-pineno (3c) e α-terpinoleno (2e) todos oriundos de isomerizações do esqueleto carbônico do β-pineno acompanhada ou não por ataque nucleofílico sob catálise ácida (Figura 3). Variando-se as condições reacionais e o catalisador, houve mudanças nos rendimentos relativos, mas nenhum produto de incorporação de monóxido de carbono foi observado.

Deste modo, o β-pineno, um monoterpene bicyclico com anéis de 4 e 6 membros, se mostrou instável nas condições de alcoxicarbonilação utilizadas, sofrendo indesejáveis processos de rearranjo do esqueleto, o que resultou em produtos de menor interesse.

Alcoxicarbonilação do canfeno

Na alcoxicarbonilação do canfeno (4) foram testados os complexos *cis*-PdCl₂(PPh₃)₂ (I), PdCl₂(dppf) (IV), onde dppf= 1,2-bis(difenilfosfina)etano, PdCl₂(dppb) (V) e PdCl₂(dppp) (VI), como catalisadores. Os resultados são apresentados na Tabela 3 e os produtos formados são mostrados na Figura 4.

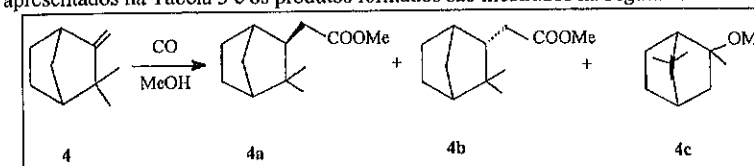


Figura 4- Alcoxicarbonilação do canfeno

Tabela 3 Alcoxicarbonilação do canfeno catalisada pelos complexos I, IV, V e VI.

condições reacionais: [canfeno]= 0.84 mol/L; [Pd]= 8.4× 10⁻³ mol/L; SnCl₂·x2H₂O; MeOH: 0,20 mL, 5 mmol; benzeno: 5mL; temperatura: 100°C; pressão (CO): 4 MPa

Nº	cat.	[Sn]/[Pd] ^a	[P]/[Pd] ^a	tempo (h)	conv. (%)	S ^b (%)	distribuição dos produtos (%)		
							4a	4b	4c
12	I	5	4	16	70	20	11	09	80
13	I	2,5	4	6	63	35	20	15	65
14	I	2,5	6	16	54	35	20	15	70
15 ^c	I	2,5	4	4	73	25	15	10	75
16 ^d	I	2,5	4	21	70	30	19	11	70
17 ^e	I	2,5	4	16	74	45	25	20	55
18 ^f	I	2,5	4	16	57	57	30	27	43
19 ^g	I	2,5	4	16	47	56	30	26	44
20 ^{h,i,j}	I	2,5	4	16	44	50	28	22	40
21 ^j	---	---	---	18	0	0	0	0	0
22	I	0	4	24	<3	60	35	25	40
23 ^k	---	---	---	24	12	0	0	0	100
24	I	1	4	17	49	90	46	44	10
25	I	1	4	28	48	90	45	45	10
26 ^l	I	1	4	17	45	61	34	27	39
27	IV	1	4	16	<3	0	tr.	tr.	tr.
28	V	1	4	16	<3	0	tr.	tr.	tr.
29	VI	1	4	18	9	45	27	18	55

^aconcentrações atômicas; ^bseletividade para os produtos de alcoxicarbonilação; ^c130°C; ^duso de SnCl₂ anidro; ^euso de canfeno bidistilado; ^fadição de água destilada (0.1 mL); ^gadição de água destilada (0.2 mL); ^hadição de 1 mL de metanol; ⁱformaram-se de 10 a 15% de produtos não identificados; ^jna ausência de complexo de paládio e SnCl₂; ^k[PPh₃]= 1,7 × 10⁻² mol/L; ^lna ausência de complexo de paládio, [SnCl₂] = 2,1 × 10⁻³ mol/L, [PPh₃]= 1,7 × 10⁻² mol/L.

O canfeno, um monoterpene bicyclíco com anéis de 5 e 6 membros, mostrou ser mais estável no meio reacional que o β -pineno em relação aos processos de rearranjos do esqueleto. Com relação aos produtos de alcoxicarbonilação observamos a formação de dois ésteres diastereoisoméricos (**4a** e **4b**) em quantidades aproximadamente iguais. É importante salientar a alta regioselectividade do processo, pois a formação do éster ramificado que poderia ser obtido de acordo com a regra de Markovnikov não foi observada. Os resultados obtidos mostraram que, nas condições reacionais, o canfeno pode sofrer um rearranjo do esqueleto carbônico acompanhado pela adição nucleofílica do metanol, resultando bornil-metil éter (**4c**), que concorre com a alcoxicarbonilação. A distribuição dos produtos depende das condições utilizadas. Devido a isto, estudamos os efeitos da relação molar Sn/Pd, da quantidade de água adicionada e da natureza do ligante na selectividade da alcoxicarbonilação.

Encontramos que o excesso de SnCl_2 (Exp. 12 a 17), que atua como ácido de Lewis, promove a formação majoritária do produto indesejável **4c**. Quando diminuímos a proporção Sn/Pd para 1:1 (Exp. 24 a 27) notamos um grande aumento na selectividade para os ésteres (até 90%). A adição de 0,1 mL de água ao sistema reacional, leva a um aumento na selectividade para os ésteres **4a** e **4b** (compare Exp. 14 com Exp. 18). Entretanto, aumentando-se a quantidade de água (Exp. 19 e 20), observamos uma ligeira diminuição na conversão. A importância da quantidade relativa da água na distribuição dos produtos pode ser corroborada pelos resultados obtidos com a utilização de SnCl_2 anidro que levou a uma drástica diminuição na selectividade, de 90 para 61% (compare Exp. 24 com Exp. 26).

Notamos que a natureza das fosfinas exerce um efeito significativo na atividade do catalisador. O complexo *cis*- $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ apresentou a melhor atividade, quimioselectividade (até 90%) e regioselectividade (praticamente 100%) na alcoxicarbonilação do canfeno. Os complexos IV, V e VI, que contém fosfinas quelantes, apresentaram atividade muito inferior (Exp. 27 a 29), provavelmente devido a um forte efeito quelato que dificulta a formação de sítios vazios para a coordenação das moléculas de olefina e CO. Curiosamente, num trabalho anterior^{3,4}, verificamos um resultado diverso para a hidroformilação do limoneno catalisada por sistemas Pt/Sn, onde uma melhor atividade foi obtida para o complexo $\text{PtCl}_2(\text{dppb})$ em comparação com $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PtCl}_2(\text{dppp})$ e $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$.

Com o objetivo de se completar a conversão do substrato, aumentamos o tempo reacional de 17 para 28 horas (Exp. 24 e 25). Entretanto, não conseguimos conversões mais elevadas, o que indica que o sistema catalítico já estava desativado após 17 horas.

Procurando verificar a importância de cada componente do sistema realizamos experimentos suprimindo alguns deles. Como esperado, na ausência do complexo de paládio e SnCl_2 , o canfeno não sofre qualquer transformação detectável (Exp. 21). Na ausência do complexo de paládio, detectamos apenas o produto **4c**, confirmando que o SnCl_2 é realmente o responsável pelos rearranjos indesejáveis do substrato (Exp. 23). Suprimindo-se o SnCl_2 , notamos uma drástica diminuição na conversão (< 3%) e, tanto os produtos de alcoxicarbonilação (**4a** e **4b**) quanto de isomerização (**4c**), foram obtidos em quantidades traço (compare Exp. 22 com Exp. 25). A presença de SnCl_2 permite a formação do ligante SnCl_3^- que, provavelmente, favorece a formação de hidreto de paládio, um intermediário essencial no processo de carbonilação. É interessante mencionar que o efeito do SnCl_2 nas propriedades do complexo $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ na alcoxicarbonilação do limoneno foram bem menos intensas (Tabela 1 e refs. 6 e 7). Isto

nos leva a constatar o grande efeito sinérgico entre o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e o SnCl_2 na alcoxicarbonilação do canfeno, o que constitui uma das mais importantes contribuições do presente trabalho.

CONCLUSÕES

A tentativa de alcoxicarbonilação do β -pineno mostrou-se infrutífera, pois apenas produtos de isomerização e adição nucleofílica foram detectados. Porém, cabe destacar que os produtos obtidos, tais como α -terpenil metil éter, cloretos de bornila e fenchila têm certo interesse comercial.

Desenvolvemos um método eficaz e seletivo para a síntese dos ésteres correspondentes pela alcoxicarbonilação do canfeno utilizando o sistema $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{SnCl}_2/\text{PPh}_3$ como catalisador. Um drástico efeito sinérgico entre o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e o SnCl_2 foi encontrado. Até onde sabemos, esta é a primeira comunicação sobre a alcoxicarbonilação deste monoterpene.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Carlos A. L. Filgueiras por ter gentilmente cedido alguns reagentes. Os alunos A. O. Dias e L. L. da Rocha agradecem as bolsas de iniciação científica fornecidas pelo CNPq e FAPEMIG, respectivamente. R. A., E. G. e E. N. S. agradecem ao apoio financeiro da FAPEMIG, CNPq e PRPq/UFG.

REFERÊNCIAS

- 1- G. W. Parshall *em Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, 1992, p. 100-104.
- 2- Gonçalves, J. A.; Gusevskaya, E. V., *em Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, Nova Friburgo, RJ, Brasil, Setembro, 1995, V. 2; p. 327-334.
- 3- Augusti, R.; Gusevskaya, E. V.; Santos, E. N. d.; Telles, W. M.; Filgueiras, C. A. L., *em Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, Nova Friburgo, RJ, Brasil, Setembro, 1995, V. 1; p. 360-367.
- 4- Dias, A. O.; Augusti, R.; Santos, E. N. d.; Gusevskaya, E. V., *Tetr. Letters*, **1997**, 38 (1), 41.
- 5- Gusevskaya, E. V.; Gonçalves, J. A.; *J. Mol. Catal.*, **1997**, 121, 131-137.
- 6- Chenal, T.; Cipres, I.; Jenck, J.; Kalck, P.; Peres, Y., *J. Mol. Cat.*, **1993**, 78, 351.
- 7- Kehoe, L. J.; Schell, R. A., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 2846.

Fernando Henrique Pescatori Silva¹

José S. Barone¹

Heloise de O. Pastore¹

RESUMO

Relata-se a síntese de estruturas lamelares de óxido de nióbio a partir de procedimento sol-gel, usando brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador orgânico. Analisam-se variáveis como pH e as espécies adicionadas à mistura para sua modificação, tempo total de envelhecimento, ocorrência ou não de tratamento hidrotérmico, caráter iônico ou não-iônico do direcionador e uso simultâneo de moléculas orgânicas com o surfactante catiônico são investigadas. Os materiais obtidos são caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios-X de pó, ressonância magnética nuclear com rotação de ângulo mágico de ¹³C, termogravimetria e análise elementar.

ABSTRACT

The syntheses of a layered niobium oxide structure using a sol-gel route with cetyltrimethylammonium bromide as template is reported. Parameters like the pH, nature of acids and bases added, the ageing, the hydrothermal treatment, the ionic character of the template and the co-presence of organic molecules with the cationic surfactant are investigated. The resulting materials are characterized by infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, ¹³C magic angle spinning nuclear magnetic resonance, elemental analysis and thermogravimetry.

INTRODUÇÃO

Em 1991, pesquisadores da Mobil relataram a síntese de uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas baseadas em aluminossilicatos, denominada M41S¹. Posteriormente, outros óxidos metálicos foram preparados². As fases lamelar (MCM-50), cúbica (MCM-48) e hexagonal (MCM-41) são obtidas mediante condições controladas de síntese, fundamentalmente com relação à concentração de surfactantes³. Outros fatores têm sido analisados^{3e}, mas um mecanismo conclusivo ainda não foi apresentado para a formação dessas mesofases e das próprias peneiras moleculares M41S. Peneiras moleculares microporosas (poros de até 13Å) vêm sendo adotadas como catalisadores em uma infinidade de reações, inclusive em escala industrial⁴. Os materiais da família M41S, com diâmetros de poros de 20 a 500Å, trazem novas dimensões às reações possíveis de serem catalisadas. O óxido de nióbio, cuja acidez é da ordem de 70% da apresentada pelo ácido sulfúrico⁵, é um sólido de amplas possibilidades de aplicação como catalisador⁴. Na forma comercial, não apresenta qualquer seletividade geométrica. A introdução de características de seletividade geométrica ao óxido de nióbio, comuns às peneiras moleculares, conduziria a um material de aplicações catalíticas únicas. Este trabalho se iniciou com a intenção de produzir a mesofase hexagonal MCM-41 do óxido de nióbio. A variação controlada dos parâmetros de síntese, como pH, diluição e concentração de surfactante relativas ao nióbio, bem como mudanças de procedimento de síntese e modificação dos ácidos de ajuste de pH não levaram à formação das mesofases hexagonal e cúbica. O pH é um

¹Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas - Instituto de Química UNICAMP

fator de suma importância na síntese, pois a natureza de espécies oxo e hidroxio -nióbio formadas é função desse parâmetro, como atesta a literatura⁶ e se enumera no *Quadro 1*.

Neste trabalho sempre se obtêm mesofases lamelares, de acordo com os perfis de difração de raios-X, mas de níveis de organização diferentes. Antonelli e Ying⁷ sintetizaram a mesofase hexagonal, através de um procedimento baseado na coordenação de um precursor organometálico, na ausência de água, obtido pela reação da porção propagante do alcóxido de nióbio, enquanto os procedimentos clássicos adotam uma rota sol-gel. O perfil de difração de raios-X, apresentado pelos autores, tem uma relação de picos característica de materiais lamelares, mas as micrografias de transmissão eletrônica mostram claramente a natureza hexagonal dos materiais.

Quadro 1: Espécies Niobato Formadas em Função do pH

pH	espécie	razão carga/Nb
14,50	NbO ₂ (OH) ₄ ⁻³	-3:1 (= -3,00)
14,00	Nb ₆ O ₁₉ ⁻⁸	-8:6 (= -1,33)
10,30	H _x Nb ₆ O ₁₉ ^{-(8-x)} , x=1,2,3	-7:6 (= -1,16) a -5:6 (= -0,83)
6,50	Nb ₁₂ O ₃₆ ⁻¹² e Nb ₂ O ₅ amorfo	-12:12 (= -1,00)
3,50	Nb ₂ O ₅ amorfo e Nb ₁₂ O ₃₆ ⁻¹²	-
0,50	Nb ₂ O ₅ amorfo	ponto isoelétrico

EXPERIMENTAL

O procedimento geral para obtenção de mesofases é o seguinte: pesa-se a quantidade de surfactante determinada no planejamento experimental, adiciona-se parte da quantidade proporcional de água (baseada no volume total de água a ser empregada na síntese) e se deixa sob agitação por um período de aproximadamente 20 horas. Toma-se a quantidade de K₂Nb₆O₁₉ (AD/1180 ou AD/1203 - CBMM) equivalente ao calculado de surfactante e água, deixando-se sob dissolução em vigorosa agitação magnética por um período de aproximadamente 15 minutos, até a dissolução completa, quando se mede o pH. Adiciona-se o surfactante ao niobato de potássio sob contínua agitação. Ajusta-se o pH com o ácido indicado no planejamento de sínteses, de forma lenta, sob contínua agitação, evitando-se o aquecimento da solução. Os grânulos formados na adição de ácido são dissolvidos durante a agitação magnética. Ao final do ajuste do pH, mantém-se o material sob agitação por um período de aproximadamente 24 horas. Nova porção de água é adicionada, parte da solução permanece sob agitação em pressão e temperatura ambientes e outra parte eventualmente é conduzida a tratamento hidrotérmico, pelo mesmo tempo, em autoclave de aço com revestimento de Teflon®. Ao final do tempo indicado, separa-se a água-mãe, obtida no tratamento hidrotérmico, e se mede o pH. Adiciona-se água destilada à água-mãe e se verifica se ocorre precipitação de sólidos. A adição de água à mistura mantida sob condições ambientes normalmente causa precipitação de sólido quase sempre mesoporoso. As caracterizações empregadas nas condições citadas (e respectivos equipamentos) foram: espectroscopia de infravermelho, em pastilhas de KBr a 1,0-2,0% de amostra, IRS (espectrofotômetro Perkin Elmer FT1600 Series); difratometria de raios-X de pó, com radiação de CuKα e velocidade de varredura de 2θ=2°/min, a 25mA e 35kV, PXRD (difratômetro de Raios-X Shimadzu XD3A); termogravimetria/ termogravimetria diferencial, em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento a 20°C/min a partir da temperatura ambiente até 1000°C, TG/DTG (Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyser TA Instruments); ressonância

magnética nuclear com rotação de ângulo mágico do núcleo ^{13}C em polarização cruzada, entre 75 e 0 ppm com relação ao TMS, CP-MAS-NMR (Bruker AC/300P).

No planejamento experimental, foram executados um experimento cinético e uma curva de pH, a fim de verificar os parâmetros mais adequados. Também foram testados vários surfactantes e ácidos empregados no ajuste de pH. Foram realizadas as reações nas condições de síntese enumeradas na Tabela 1.a empregando-se o CTA-Br (brometo de cetiltrimetilamônio - Riedel de Hæen) como direcionador.

Tabela 1.a: Sínteses Realizadas com CTA-Br

Síntese	H ₂ O Nb	CTA-Br Nb	Temperatura (°C)	pH inicial	pH final	Tempo (d)	Ácido
012	100	0,083	150 ambiente	10,74	11,34	6	H ₂ SO ₄
013	100	0,083	150 ambiente	9,65	12,02	6	HF
014	100	0,083	ambiente	10,51	*	*	H ₂ SO ₄
016	100	0,083	150 ambiente	10,70	11,54	6	H ₂ SO ₄
024	50	0,04	ambiente	10,13	11,12	6	H ₂ SO ₄
045	50	0,04	ambiente	10,10	10,77	6	HCl

* verificar tabela 1.b.

A síntese 014 representa um ensaio cinético: a partir de um mesmo gel, várias alíquotas são retiradas, em intervalos de tempo controlados e submetidas sempre ao mesmo tratamento. Os detalhes são enumerados na Tabela 1.b:

Tabela 1.b: Detalhes da Cinética

Síntese	tempo (h)	pH inicial	pH final	ΔpH absoluto	ΔpH relativo
14A.00	16	10.51	10.69	+0.18	+0.18
14A.01	40	10.51	10.84	+0.33	+0.15
14A.02	67.5	10.51	10.91	+0.40	+0.07
14A.03	96	10.51	10.84	+0.33	-0.07
14A.04	114	10.51	10.96	+0.45	+0.12
14A.05	137	10.51	10.89	+0.38	-0.07
14A.06	165	10.51	10.98	+0.47	+0.09

As colunas de variação de pH representam a variação entre o pH final e inicial, antes do início do período de envelhecimento, quando absoluto; quando relativo, indica a variação em relação à última medida. Também se verificou a influência do pH de síntese, através de uma curva de pH, cujos valores são bem definidos na literatura (quadro 1). Em todos os casos, a temperatura de envelhecimento é a temperatura ambiente do laboratório. Na coluna "ajuste", da Tabela 1.c, se relaciona a espécie adicionada para se atingir o valor de pH em questão.

O efeito de espécies não-iônicas no meio também foi analisado. No pH adotado, a dodecilamina (DDA - Aldrich) se comporta como um surfactante não-iônico. O polióxido de etilenoalquilfenol (Arkopal - Hoechst) é empregado como comparação, e tem comportamento de surfactante não-iônico em toda a faixa de pH. O uso da dodecilamina somente rendeu materiais mesoporosos, ao contrário do polióxido de etilenoalquilfenol. Os produtos das reações são resinas de tal forma espessas que se torna difícil qualquer tratamento desses materiais.

Tabela 1.c: Curva de pH

Síntese	H ₂ O Nb	CTA-Br Nb	pH inicial	pH final	Tempo (d)	Ajuste
027	50	0,04	14.10	14.30	6	NaOH
028	50	0,04	13.80	14.05	6	-
029	50	0,04	10.56	11.08	6	H ₂ SO ₄
030	50	0,04	5.18	6.03	6	H ₂ SO ₄
031	50	0,04	3.51	3.90	6	H ₂ SO ₄
032	50	0,04	0.50	0.35	6	H ₂ SO ₄

A utilização de dois surfactantes, presentes num mesmo meio de reação, também foi analisada, como mostra o planejamento experimental da Tabela 1.d:

Tabela 1.d: Sínteses Empregando Mistura de Espécies Orgânicas

Síntese	H ₂ O Nb	Surf Nb	Surfactante	Temperatura (°C)	pH inicial	pH final	Tempo (d)	Ajuste
035	25	0,040	DDA e CTA	ambiente	10.40	10.26	6	H ₂ SO ₄
038	50	0,040	DDA e CTA	ambiente	10.42	10.90	6	H ₂ SO ₄

Dentre todos esses ensaios citados vários produzem materiais mesoporosos (excetuam-se os procedimentos com Arkopal e pH inicial abaixo de ~9,5). Para se verificar a estabilidade térmica e aumentar o grau de polimerização nesses materiais eles foram submetidos a um tratamento hidrotérmico em água destilada. O material denominado 039A.02 sofre tratamento em atmosfera ácida, ao contrário dos demais materiais, tratados em meio aquoso. Os materiais tratados são:

Tabela 1.e: Tratamentos Hidrotérmicos de Materiais Recém-Sintetizados

Denominação Final	Material Precursor	Tempo de tratamento (dias)	pH inicial - sólido em água	pH final - sólido em água
014A.10	014A.00	3	8.98	8.12
015A.02	015A.00	3	9.55	9.18
016A.06	016A.00	3	6.86	8.86
035A.02	035A.00	3	9.75	9.31
035A.04	035A.00	6	9.77	10.67
038A.01	038A.00	6	9.49	9.20
039A.01	039A.00	6	8.51	9.36
039A.02	039A.00	6	-	-

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva Cinética

Os estudos cinéticos permitiram verificar que a formação de uma mesofase já ocorre apenas 16 horas após iniciado o envelhecimento. O tempo ideal parece ser de 137 horas, quando o difratograma de raios-X tem melhor definição. O pH da mistura se modifica, indicando que existe variação do grau de polimerização das espécies simultaneamente à modificação das mesofases observadas.

Curva de pH

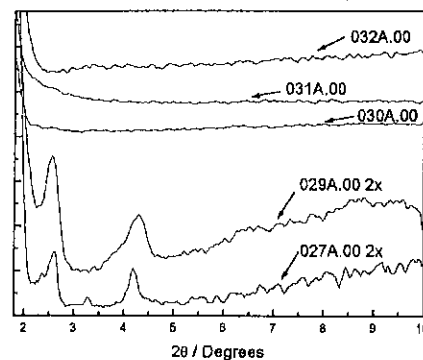


Figura 1 - Difratomogramas de raios-X: Amostras Obtidas Segundo Curva de pH
formação de mesofases. Esse material, entretanto, é macroscopicamente heterogêneo, ao contrário dos demais. O pH adequado é o adotado em 029A.00, com valor inicial de 10,50.

Influência dos Diferentes Ácidos

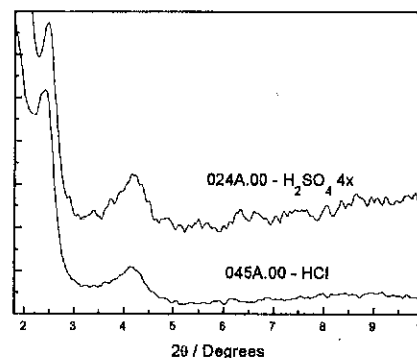


Figura 2 - Difratomogramas de raios-X: Ácidos Diferentes Presentes na Mistura
independentemente de como o CTA se encontra, a organização da mesofase é a mesma. Resultados de análise elementar permitem identificar maior substituição dos íons potássio por íons CTA⁺ quando se utiliza o ácido sulfúrico.

Mistura de Espécies Orgânicas como Direcionadores

Para que as moléculas de surfactante se associem com geometria esférica, a cabeça polar do surfactante deve ocupar uma área grande ^{3b}. A combinação de espécies não-iônicas juntamente com surfactantes iônicos aumenta a área efetiva da cabeça na superfície, diminuindo o parâmetro de empacotamento e favorecendo a organização em túbulos⁸. Neste caso, a combinação testada entre DDA e CTA-Br levou a um grau de organização

Na comparação dos difratogramas de raios-X, não existe a curva referente à síntese 028^A.00 por não haver precipitação de sólidos nessa reação. O pH dessa solução é igual ao pH da solução de niobato de potássio. Num pH propício à formação de espécies com menor relação carga/Nb abaixo do pH original da solução de niobato em água, não se observa a formação de mesofases, como mostram os difratogramas de raios-X das amostras 030A.00 a 032A.00. Na presença de hidróxido de sódio, em pH acima do pH da solução de niobato de potássio (027A.00), também se observa a

Realizando-se procedimentos idênticos com o emprego de ácidos diferentes, observa-se que o perfil de difração de raios-X (Figura 2) mostra espaçamentos interplanares idênticos para ambos os materiais. O estado de agregação dos sólidos é completamente diferente, mudando de uma resina em 024A.00 para um sólido fino em 045A.00. Quando se emprega o ácido clorídrico, não ocorre substituição do brometo do CTA-Br pelo íon cloreto como ocorre com o íon sulfato, devido à magnitude da constante de troca de cada um dos ânions^{3b}. Desta forma,

mais elevado que o observado para essas espécies isoladamente. O material permanece lamelar. Os difratogramas são apresentados na Figura 3.

Materiais Tratados Hidrotermicamente

Se submetidos a tratamento hidrotérmico em meio aquoso, os sólidos se reorganizam, como atesta o deslocamento dos picos dos difratogramas dos raios-X de pó (Figura 4). Esse deslocamento, entretanto, não é bem definido; em geral, ocorre diminuição do espaçamento interplanar. A análise elementar indica diminuição do conteúdo de potássio no material tratado hidrotermicamente (conteúdo de potássio praticamente nulo).

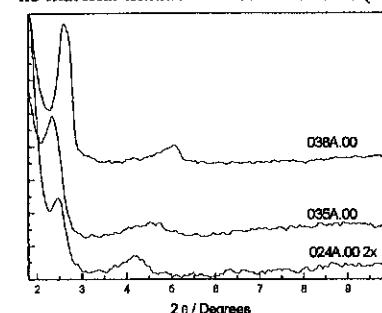


Figura 3 - Difratomogramas de raios-X: Sínteses Empregando Misturas de Surfactantes

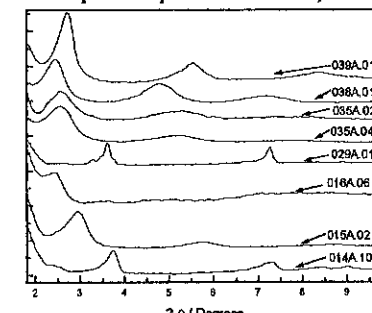


Figura 4 - Difratomogramas de raios-X: Amostras Tratadas Hidrotermicamente

Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho permite identificar a forma de compartilhamento dos octaedros de niobato: por vértices, arestas ou ambos⁹. O niobato de potássio apresenta bandas características em 854, 715, 545 e 425 cm⁻¹, além de um ombro em 985 cm⁻¹, o que significa um compartilhamento de vértices e arestas. Neste estudo se verifica que os materiais porosos normalmente apresentam um conjunto de bandas de absorção em 912, 876, 660-650, 540-535 cm⁻¹ e um conjunto de três bandas finas em 972, 965 e 951 cm⁻¹. Esse conjunto de bandas engloba absorções provenientes das espécies orgânicas e provenientes das ligações Nb-O⁹. Na forma recém-sintetizada, a presença de bandas em ~600cm⁻¹ é indicativa da ausência de organização em mesofases. Os materiais mesoporosos geralmente apresentam uma banda mais intensa na região de 540cm⁻¹ (vibração das ligações em ponte Nb-O)¹⁰ e um desdobramento na região de 880 cm⁻¹. O comportamento da banda de 540 cm⁻¹ é interessante, pois é bastante sensível aos procedimentos adotados ou condições empregadas, não havendo na literatura uma explicação para a variação observada no número de onda para quaisquer bandas observadas nessa região. Em 24A.00, observa-se a banda em 550cm⁻¹; na síntese de 29A.00, em 538 cm⁻¹, como ocorre em 14A.00; após tratamento hidrotérmico, 29A.01 (vem de 29A.00) apresenta uma única banda em 662 cm⁻¹ e um ombro em 535 cm⁻¹, enquanto 14A.10 (de 14A.00) mostra o deslocamento para 546 cm⁻¹. Assim, após tratamento hidrotérmico em meio aquoso de materiais lamelares recém-sintetizados com CTA-Br como direcionador se verifica deslocamento das bandas para números de onda maiores. Adotando-se CTA-Br em conjunto com a DDA, observa-se geralmente aumento de intensidade das bandas em 540 cm⁻¹ em todos os tratamentos. O único

deslocamento observado é em 35A.04 (banda em 562 cm^{-1}) com relação a 35A.00 (banda em 542 cm^{-1}). Quando o direcionador empregado é somente a dodecilamina, a situação observada é outra: em 15A.00 se verifica a banda em 539 cm^{-1} , que se transforma em ombro e mostra o surgimento de banda em 600 cm^{-1} após tratamento hidrotérmico (amostra 15A.02); em 39A.00, a banda aparece em 546 cm^{-1} , deslocando-se para 584 cm^{-1} em 39A.01 e dando lugar a um desdobramento em 563 cm^{-1} e uma banda em 600 cm^{-1} na amostra 39A.02, tratada em atmosfera ácida. No caso de sínteses com a dodecilamina, a observação de que a presença da banda em 600 cm^{-1} seria definitiva da ausência de estrutura porosa é válida apenas para materiais recém-sintetizados; sofrendo tratamentos hidrotérmicos, a observação é inválida. Com este direcionador, observa-se também que a magnitude do deslocamento das bandas é muito maior que o observado quando empregado o CTA-Br somente. Quando submetidos a procedimentos para retirada do direcionador a estrutura colapsa e o perfil dos espectros muda, havendo apenas uma banda forte e larga em 600 cm^{-1} . Os espectros se encontram na *Figura 5*.

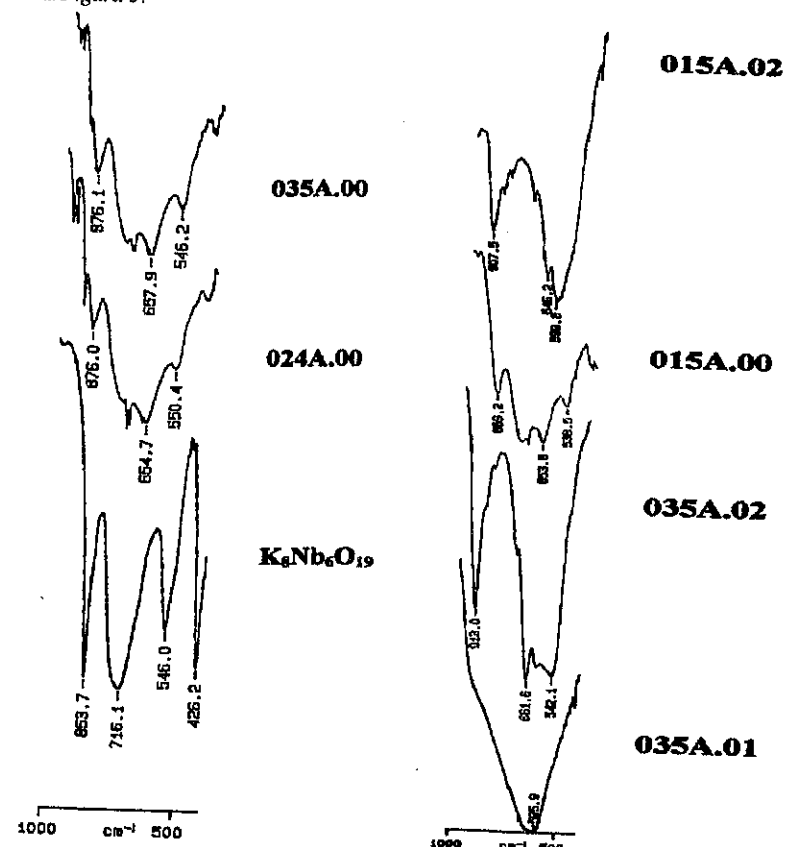


Figura 5 - Espectroscopia de Infravermelho de Amostras Representativas

CONCLUSÕES

Nos procedimentos de síntese, a mistura reacional não produz quaisquer mesofases quando submetida diretamente a tratamento hidrotérmico. Se o gel permanece sob agitação magnética em condições ambientes de temperatura e pressão, então existe formação de mesofases. Os sólidos mesomórficos, levados a tratamento hidrotérmico, geralmente têm aumento de organização. Se tratados para remoção de parcela orgânica, os materiais se desestruturam. As caracterizações por ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{13}C não permitem diferenciar os espectros de materiais porosos e não-porosos. Como resultados da espectroscopia de infravermelho, verifica-se variação significativa na banda de $\sim 540\text{ cm}^{-1}$, frente às condições e procedimentos de síntese; não se pode, entretanto, estabelecer uma relação causa-efeito definitiva. O perfil do espectro de um material recém-sintetizado de estrutura lamelar é composto por bandas em 912, 876, 660-650, 540-535 cm^{-1} e um conjunto de três bandas finas em 972, 965 e 951 cm^{-1} . A presença de uma banda em 600 cm^{-1} nessas condições definitivamente indica materiais não-porosos. Por outro lado, quando o direcionador é a DDA e os sólidos sofrem tratamentos hidrotérmicos posteriores à síntese, a banda de 600 cm^{-1} não tem o mesmo significado. Quando o direcionador é CTA-Br ou mistura deste com DDA, não se observou essa banda após tratamento; para o CTA-Br, em materiais recém-sintetizados, indica a ausência de estrutura lamelar. Após tratamento para retirada do direcionador, todos os sólidos perderam a estrutura porosa e apresentaram banda em 600 cm^{-1} .

AGRADECIMENTOS

F.H.P.S. agradece à FAPESP pela bolsa; os autores agradecem ao Sr. Sólón Tagusagawa, da CBMM, pela doação de óxidos de níbio hidratado e cristalino e niobato de potássio; ao Dr. Z. Gabelica, Universidade de Mulhouse (Bélgica), por sugestões muito importantes para a continuidade do trabalho. Este trabalho foi financiado pelo FAEP/UNICAMP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli, J. C.; Beck, J. S., *Nature*, **1992**, **359**, 710.
² a) Ciesla, U.; Demuth, D.; Leon, R.; Petroff, P.; Stucky, G. D.; Unger, K.; Schüth, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1387; b) Knowles, J. A.; J. Hudson, M. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2083; c) Abe, T.; Taguchi, A.; Iwamoto, M., *Chem. Mater.*, **1995**, **7**, 1429.
³ a) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Chmelka, B. F., *Science*, **1993**, **261**, 1299; b) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D., *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1147; c) Silva, F.H.P.; Pastore, H.O., *Chem. Commun.*, **1996**, p. 833.
⁴ Davis, M. E., *Acc. Chem. Res.*, **1993**, **26**(3), 111.
⁵ a) Ed. Ko, E. I., *Catal. Today*, **1990**, **8**(1); b) Ed. Tanabe, K., *Catal. Today*, **1993**, **16**(3-4); c) Ed. Tanabe, K., *Catal. Today*, **1996**, **28**(1-2).
⁶ Jehng, J. M.; Wachs, I. E., *Catal. Today*, **1990**, **8**, 37.
⁷ Antonelli, D. M.; Ying, J. Y., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, **4**, 35.
⁸ Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D., *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1147.
⁹ Tatsumiagi, M.; Hamada, A.; Minami, T.; Tanaka, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1983**, **66**(2), 117.
¹⁰ Dotsenko, O. I.; Rozantsev, G. M.; Kalinichenko, A. M.; Krivobok, V. I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1994**, **39**, 7, 1049.

Desproporcionamento do Etilbenzeno sobre H-ZSM-5 com diferentes Composições e Tamanho de Cristais

• Nelson D. Velasco¹
• Marina da Silva Machado¹
• Dilson Cardoso¹

RESUMO

O objetivo do trabalho foi verificar a influência do tamanho dos cristais e da composição da H-MFI na seletividade ao para-dietilbenzeno no desproporcionamento do etilbenzeno. Para este trabalho três amostras de H-MFI foram utilizadas, iguais no tamanho dos cristais mas diferentes no teor de alumínio global; e mais três amostras de H-MFI iguais no seu teor de alumínio global mas diferindo no tamanho de seus cristais. Observou-se que a seletividade ao para-dietilbenzeno foi maior em amostras de cristais maiores. O aumento no teor de alumínio em cristais de mesmo tamanho causa uma diminuição na para-seletividade. No entanto, para cristais maiores que 8 µm a diminuição no seu teor em alumínio exerce pouca influência na seletividade ao para-dietilbenzeno. Os resultados podem ser explicados pelo número de sítios na superfície externa dos cristais.

ABSTRACT

The aim of this work was to verify the influence of the H-MFI crystal sizes and their composition in the p-diethylbenzene selectivity in the disproportionation of ethylbenzene. It was observed that the p-diethylbenzene selectivity increased with increasing crystal size. The increase in the aluminum content of crystals of the same size caused a decrease in the p-diethylbenzene selectivity. However, for crystals larger than 8 µm, the decrease in their aluminum content has little influence in the p-diethylbenzene selectivity. The results can be explained by the number of active aluminum sites on the external surface of the crystals.

INTRODUÇÃO

A zeólita H-ZSM-5, cuja estrutura se denomina MFI pela convenção da IUPAC, tem sido amplamente avaliada na transformação de compostos orgânicos, principalmente em petroquímica, e sua aplicação industrial tem grande potencial, inclusive no Brasil, considerando a sua interessante propriedade de seletividade de forma. Os poros dessa zeólita são de tamanho similar ao de um anel benzênico e, tal como as demais peneiras moleculares, ela tem a propriedade de discriminar e organizar moléculas diferentes em suas dimensões, com uma precisão menor que até 1 Å¹.

O uso de reações modelo é um método bem conhecido e versátil na caracterização de catalisadores^{2,3}. O desproporcionamento do etilbenzeno em benzeno e dietilbenzenos é uma reação modelo interessante pois é sensível ao tamanho dos poros do catalisador, permitindo diferenciar se a estrutura de uma zeólita apresenta microporos classificados como médios ou grandes e também avaliar o número e a força de seus sítios

1 - Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos - SP

ativos⁴. Por outro lado, este estudo é importante pois o para-dietilbenzeno, produto da reação, é matéria prima importante na fabricação de monômeros como o para-dietilestireno.

Richter e colaboradores estudaram o efeito do teor de Al em zeólitas MFI, sem variar o tamanho dos cristais das diferentes amostras, na reação de isomerização do meta-xileno⁵. Estes autores afirmaram que a seletividade ao para-xileno depende somente da conversão do reagente e não depende da composição química dos cristais, concordando em parte com os resultados de Paparatto⁶, mas discordando dos resultados de Bezouhanova⁷. Segundo Bezouhanova⁷, o teor de Al também influi na seletividade ao para-xileno. Muitos foram os trabalhos realizados sobre essa reação e os resultados obtidos não são totalmente esclarecedores pois as conclusões foram tiradas de experimentos com no máximo 3 amostras, onde variou-se a composição ou o tamanho dos cristais, ou comparou-se a seletividade obtida em conversões diferentes.

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência do teor de alumínio estrutural e o tamanho dos cristais de zeólitas MFI na conversão do etilbenzeno e na seletividade ao para-dietilbenzeno, trabalhando-se com o reator em condições diferenciais (conversão abaixo de 5%).

EXPERIMENTAL

As amostras de MFI foram sintetizadas com trissilicato de sódio e sulfato de alumínio, segundo procedimento experimental publicado anteriormente⁸. Foram obtidas três séries de zeólitas com razão Si/Al próxima de 30, 50 e 100 e para cada uma destas séries, quatro amostras com tamanho de cristais entre 5 e 32 µm. Para obter amostras com cristais de tamanhos diferentes, variou-se o tempo de envelhecimento do gel precursor. Assim foi possível obter amostras com cristais do mesmo tamanho mas diferentes no teor de alumínio global, e amostras com o mesmo teor de alumínio global, mas diferindo no tamanho dos cristais.

A tabela 1 mostra as propriedades das amostras de MFI utilizadas neste trabalho, onde o tamanho médio se refere à maior dimensão de cerca de trinta cristais, estimada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Tabela 1- Propriedades da MFI em função da razão Si/Al no gel de síntese.

Tempo de Envelhecimento (Dias)	Tamanho (L) e cristalinidade (C) dos cristais					
	Si/Al = 30		Si/Al = 50		Si/Al = 100	
	L (µm)	C (%)	L (µm)	C (%)	L (µm)	C (%)
0	11,4	89	32,3	92	-	-
1	9,6	95	14,6	96	15,5	93
2	7,4	98	8,4	98	8,6	95
5	3,9	100	4,4	100	4,2	95

A atividade catalítica das zeólitas foi avaliada na reação de desproporcionamento do etilbenzeno. O etilbenzeno (> 99 %, Fluka) sofre uma pequena oxidação parcial

durante o armazenamento, e estas impurezas polares foram retiradas⁴ percolando-o numa coluna contendo $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Após a calcinação das zeólitas, para a retirada do direcionador, e troca iônica com amônio, para retirada do sódio, as zeólitas foram ativadas no próprio reator de testes sob fluxo de nitrogênio e a 400°C. Devido ao baixo teor de alumínio e conseqüente baixa atividade, os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica e a 300°C em um micro-reator de leito fixo. O reator continha sempre uma mistura de 200 mg da zeólita e 300 mg de vidro moído com granulometria entre 60 e 80 mesh, com a finalidade de aumentar a uniformidade do leito. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste do etilbenzeno e o reator foi alimentado com a mistura de fração molar em etilbenzeno igual a 0,125. Variou-se o tempo de contato W/F (W = massa de zeólita e F = fluxo molar do etilbenzeno no reator) entre 3,8 e 9,1 g.h/mol, modificando-se a vazão do etilbenzeno e do nitrogênio para manter a sua fração molar. Os efluentes de reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os testes catalíticos realizados observou-se uma rápida desativação do catalisador, a qual ocorre nos primeiros minutos da reação, seguida de um período quase estacionário para o qual a conversão do etilbenzeno (EB) pouco variou. A estabilidade catalítica no desproporcionamento do etilbenzeno é característica de peneiras moleculares com estrutura de microporos médios, ou seja, poros cuja abertura é formada por anéis de 10 tetraedros⁴. Para comparar as diferentes amostras, a conversão do reagente e seletividade nos produtos foi tomada a 3 horas neste período estacionário.

Na figura 1 é mostrada a relação molar entre o benzeno e os dietilbenzenos durante o desproporcionamento do etilbenzeno. Como a relação molar Bz/DEB é próxima a 1, durante esta e as demais avaliações realizadas, podemos concluir que nas condições aqui estudadas, não ocorrem reações paralelas além do desproporcionamento, como por exemplo a desalquilação. Este resultado concorda com os obtidos por Karge⁵, ou seja, não há o período de indução caracterizado por uma relação B/DEB > 1, mostrando que os resultados obtidos são característicos de zeólitas de microporos médios.

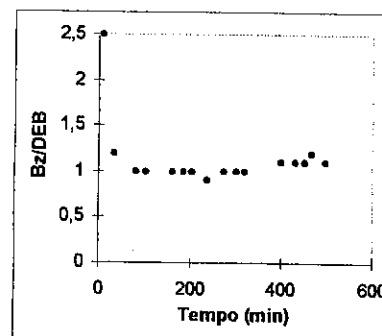


Fig. 1 - Relação molar B/DEB durante a reação a 300°C. (W/F = 5 g.h/mol)

Em todos os testes observamos que a seletividade ao orto-dietilbenzeno (o-DEB) foi inferior a 2%, sendo o benzeno, o para-dietilbenzeno (p-DEB) e o meta-dietilbenzeno (m-DEB) os principais produtos de reação. O o-DEB é o menos favorável termodinamicamente, sendo de 17,5% a sua proporção no equilíbrio termodinâmico a 300°C, além do que a sua formação certamente é dificultada devido à vizinhança dos dois grupos etila.

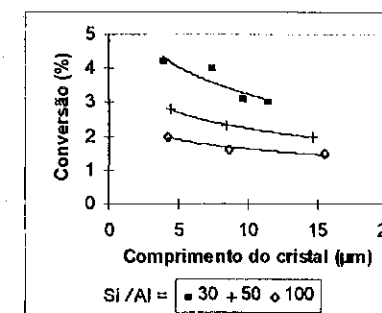


Fig. 2 - Influência do tamanho dos cristais na conversão do etilbenzeno a 300°C. (W/F = 5 g.h/mol)

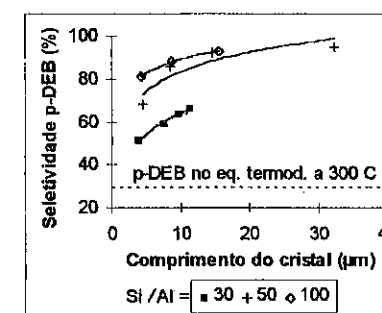


Fig. 3 - Seletividade ao p-dietilbenzeno a uma conversão de 3% do etilbenzeno. (W/F = 5 g.h/mol.)

Podemos observar na figura 2 que, embora as condições da reação fossem constantes (temperatura e W/F), a conversão do etilbenzeno diminui com o tamanho dos cristais da amostra, sendo este comportamento mais pronunciado no caso das amostras contendo cristais com maior teor em alumínio (Si/Al = 30), como também já foi observado por outros pesquisadores⁹⁻¹⁰. No caso de partículas pequenas, a maior parte dos sítios internos pode estar disponível para transformar as moléculas de reagentes e

por isso a conversão do etilbenzeno é comparativamente maior. Nos cristais maiores há limitações à difusão dos reagentes e produtos no interior dos poros da zeólita, diminuindo portanto a conversão.

A figura 3 mostra que a seletividade ao p-dietilbenzeno aumenta com o tamanho dos cristais da amostra e que, como veremos mais adiante, para um mesmo tamanho de cristal, a seletividade ao p-dietilbenzeno diminui com o aumento do teor de alumínio na zeólita. Esta dependência é mais acentuada em amostras de cristais com maior teor de alumínio, neste caso, as amostras com razão Si/Al igual a 30, ou seja, seria necessário um cristal de dimensões maiores que 40 μm para atingirem-se seletividades em torno de 90 %.

Na figura 4 está representada a distribuição dos isômeros do dietilbenzeno em função da conversão, utilizando a amostra com 4,2 μm e Si/Al_{gel} = 100. Os resultados neste trabalho confirmam que na MFI e nas condições estudadas, o p-DEB é o produto primário do desproporcionamento do etilbenzeno pois, em conversões próximas de zero, a curva da composição molar do m-DEB tende a zero.

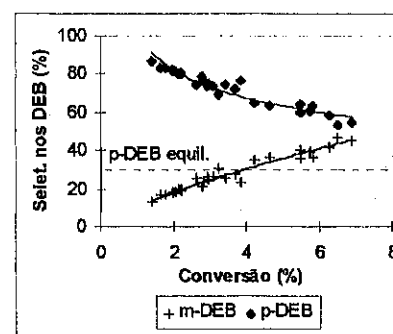


Figura 4. Seletividade aos isômeros do DEB em função da conversão do EB

A composição final dos produtos é determinada portanto:

(a) **internamente aos poros**, pela difusividade dos isômeros (o-, m-, e p-DEB), pela taxa de isomerização nos canais (k_i) e pelo passo difusivo (tamanho dos cristais) e;

(b) **na superfície externa** dos cristais, pelo número de seus sítios ativos e também pela taxa de isomerização (k_i) entre estes isômeros.

O observado aumento na seletividade ao p-DEB com o tamanho dos cristais é devido ao aumento do passo difusivo e/ou à diminuição do número de sítios ativos na superfície externa dos cristais. Qual destes dois fatores é o mais importante para se obter alta seletividade em p-DEB ?

Alguns autores modificaram a superfície de uma amostra de MFI de razão Si/Al igual a 80 com a deposição de sílica através do método de deposição química de vapores de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e observaram um aumento considerável na seletividade ao p-DEB confirmando a importância dos sítios externos na isomerização dos isômeros do

dietilbenzeno¹¹. Portanto, quanto maior é o número dos sítios externos, maior é a taxa de isomerização, menor é a seletividade ao p-DEB e a composição final dos isômeros se aproxima do equilíbrio termodinâmico. Com a finalidade de se explicitar o efeito da razão Si/Al dos cristais na seletividade ao p-DEB, apresentamos na figura 5 alguns resultados obtidos neste trabalho.

Podemos observar que, em cristais de mesmo tamanho, quanto maior a razão Si/Al, portanto menor teor de Al total, maior é a seletividade ao para dietilbenzeno no desproporcionamento do EB. Isto se explica pela maior taxa de isomerização k_i do p-DEB com o aumento no teor em alumínio. É interessante observar que no caso de amostras com Si/Al > 40 é mínimo o aumento na seletividade em p-DEB para os cristais com dimensões de 8 μm ou superior. Nestes casos, a seletividade ao p-DEB é próxima a 90 % e somente uma completa eliminação dos sítios da superfície externa aumentaria a seletividade ao p-DEB. Em cristais pequenos, a área específica da superfície externa é muito grande, sendo portanto grande o número de sítios ácidos externos, e o comportamento acima não é observado.

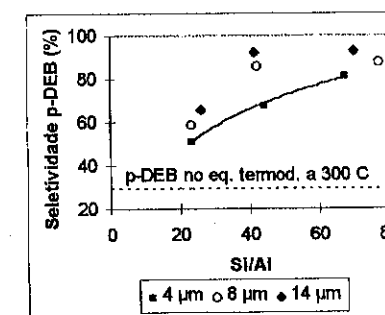


Fig. 5 - Seletividade ao p-DEB em função de Si/Al no sólido. Conversão de 3 % do etilbenzeno, W/F = 5 g.h/mol.

CONCLUSÕES

Em todos os testes observamos que a seletividade ao orto-dietilbenzeno (o-DEB) foi inferior a 2 %, sendo o benzeno, o para-dietilbenzeno (p-DEB) e o meta-dietilbenzeno (m-DEB) os principais produtos de reação. A seletividade ao p-dietilbenzeno aumenta com o tamanho dos cristais e, para um mesmo tamanho de cristal, a seletividade ao p-dietilbenzeno diminui com o aumento do teor de alumínio na zeólita. Os resultados confirmam que na MFI e nas condições estudadas, o p-DEB é o produto primário do desproporcionamento do etilbenzeno, sendo o meta-dietilbenzeno formado a partir de sua isomerização.

Os resultados obtidos mostram também que pode-se obter para-seletividade na ordem de 90%, utilizando zeólitas com dimensões de 8 μm e razão Si/Al = 40 e que só se poderá obter um maior aumento na formação de p-DEB, através da eliminação dos sítios ácidos presentes na superfície externa dos cristais, por exemplo, através da deposição em fase de vapor (CVD).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1- M.E. Davis, P.S. Landis, *Ind. Eng. Chem. Mater.*, 30 (1991) 1675
- 2- P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 1329
- 3- J. Weitkamp, S. Ernst, *Catalysis Today*, 19 (1994) 107
- 4- J. Weitkamp, S. Ernst, P.A. Jacobs, H.G. Karge, *Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 39 (1986) 13
- 5- M. Richter et alli., *Zeolites*, 9 (1989) 238
- 6- G. Paparatto et alli., *J. Catal.*, 105 (1987) 227
- 7- C. Bezouhanova et alli., *Appl. Catal.*, 21 (1986) 149
- 8- M.S. Machado, D. Cardoso, M.A.P. Silva, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de São Pedro, (1994) 949
- 9- W.W. Kaeding, *J. Catal.*, 95 (1985) 512
- 10- N.R. Meshram, *Appl. Catal.*, 8 (1983) 359
- 11- J. Das, Y.S. Bhat, A. B. Halgeri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2525

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Modelagem do Craqueamento Catalítico de 1,3,5 Triisopropilbenzeno: Influência da Temperatura

- Henrique Soares Cerqueira¹
- Maria Letícia Murta Valle²
- Eduardo Falabella Sousa-Aguiar^{2,3}
- Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.¹
- Eledir Vitor Sobrinho⁴

RESUMO

Neste trabalho, foi utilizada uma modelagem matemática simplificada (isotérmica) para descrever o craqueamento de uma molécula modelo (1,3,5 triisopropilbenzeno) sobre uma zeólita Y dealuminizada. Foram considerados dados experimentais em três temperaturas distintas (400, 425 e 450 °C) na determinação das constantes cinéticas envolvidas. Os resultados obtidos mostram boa concordância entre as simulações e os dados experimentais. Adotando a equação de Arrhenius e com as constantes cinéticas ajustadas nas três diferentes temperaturas, foi possível estimar as energias de ativação aparentes para as diferentes velocidades específicas de reação do modelo consecutivo.

ABSTRACT

In the present work, a simplified mathematical model (isothermal) was used to describe the cracking of a model molecule (1,3,5 triisopropylbenzene over a dealuminated Y zeolite. Experimental data in three different temperatures (400, 425 e 450 °C) were used to estimate the kinetic constants involved. Results showed good agreement between model simulations and experimental data. Using Arrhenius equation with the estimated kinetic constants for the three different temperatures, it was possible to estimate the apparent activation energy for all kinetic constants of the consecutive model.

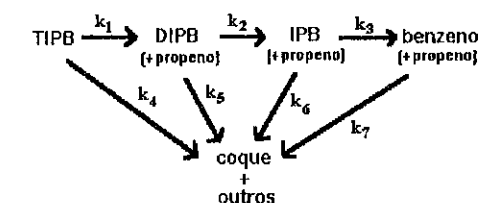


Figura 1: Modelo cinético para o craqueamento do 1,3,5 triisopropilbenzeno.

¹ COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química

² Escola de Química, Departamento de Processos Orgânicos - UFRJ

³ CENPES/PETROBRÁS, Divisão de Catalisadores

⁴ DEQ / U.F. São Carlos

INTRODUÇÃO

Falabella & Murta Valle^{1,3} sugerem o uso de 1,3,5 triisopropilbenzeno (TIPB) como uma molécula modelo adequada para simular os problemas de acessibilidade inerentes às moléculas orgânicas de alto peso molecular. Tais problemas se agravam quando cargas pesadas, cada vez mais frequentes na atualidade⁴, são craqueadas.

O presente trabalho utiliza uma modelagem cinética simplificada e dados experimentais, obtidos em três temperaturas distintas, para estimar as energias de ativação aparentes das reações envolvidas no craqueamento do TIPB, em leito fixo, sobre uma zeólita Y desaluminizada.

EXPERIMENTAL

A zeólita utilizada no teste foi preparada por troca iônica de NaY comercial com NH₄Cl, com subsequente calcinação a vapor à 650 °C e lixiviação ácida com H₂SO₄ em pH=2,5. A tabela 1 apresenta as principais propriedades da zeólita empregada. A reação foi levada a cabo num retor integral, de leito fixo, contendo 5% de zeólita diluída em areia de vidro, nas temperaturas de 400, 425 e 450 °C e pressão de 1 atm.

Tabela 1: Caracterização da zeólita.

zeólita	SAR	Al/c.u.	Área meso [m ² /g]	densidade [g/cm ³]
ADZ-2	32,4	11	56,9	2,283

O reagente foi o 1,3,5 TIPB (Fluka 92075). Os produtos da reação foram analisados por meio de GC-MS (HP5890 e HP5970-B), coluna HP-PONA (50 m, 0,2 mm, 0,5 µm) para a fase líquida e coluna Al₂O₃/KCl (50 m, 0,3 mm, 0,5 µm) para a fase gasosa. Usou-se nitrogênio como gás inerte. O teor de coque formado foi determinado por diferença, de modo a fechar o balanço de massa do sistema. O clássico método de Voorhies⁵, de acordo com a Eq. (1), foi utilizado para ajustar as curvas de desativação (taxa de reação *versus* tempo).

$$(-r_T) = A \cdot t_c^{-n} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adotou-se um modelo cinético simplificado, de 5 grupos⁶, Fig. (1), de acordo com a abordagem proposta por Jacob *et al.*⁷.

Considerando uma reação isotérmica em leito fixo, fase vapor, gases ideais, escoamento em fluxo empistonado, ausência de caminhos preferenciais, negligenciando a difusão intrapartícula, assumindo porosidade uniforme, vazão mássica constante, e admitindo estado quase-estacionário, as equações da continuidade tomam a forma:

$$\frac{d a_i}{d X} = \frac{P \cdot \phi(t_c) \cdot \sum_{j=1}^4 (K_{ij} \cdot a_j)}{WHSV \cdot R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^5 a_i} \quad (2)$$

Como o propeno não participa da reação, sua concentração é calculada aproximadamente, em função da concentração de DIPB, IPB e benzeno através da Equação (3). Os valores obtidos por esta equação foram comparados com os resultados da cromatografia gasosa, apresentando resultados concordantes.

$$a_5 = a_2 + 2 \cdot a_3 + 3 \cdot a_4 \quad (3)$$

A concentração do grupo outros e coque é calculada de modo a atender ao balanço de massa global do sistema.

Adotando como nova variável independente em (2):

$$W = \frac{\phi(t_c) \cdot P}{WHSV \cdot R \cdot T} \cdot X \quad (4)$$

Tem-se:

$$\frac{d a_i}{d W} = \frac{\sum_{j=1}^4 (K_{ij} \cdot a_j)}{\sum_{i=1}^5 a_i} \quad (5)$$

Onde:

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_4) & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_2 + k_5) & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -(k_3 + k_6) & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & -k_7 \end{bmatrix}$$

Os valores de a_i na saída do reator, para cada valor de $\phi(t_c)$, são os valores integrados de (5) em

$$W = \frac{\phi(t_c) \cdot P}{WHSV \cdot R \cdot T}, \text{ com } W > 0 \quad (6)$$

Este sistema foi integrado por um método numérico de integração tipo BDF, implementado através do código DASSL⁸. Os parâmetros da função de desativação (n) foram obtidos através do ajuste dos dados experimentais da taxa de reação pela Eq. (1). Os valores obtidos estão na tabela 2.

Através de exaustivas simulações do modelo de 5 grupos proposto, implementado em FORTRAN, foi possível a obtenção de um conjunto de valores para as constantes cinéticas do modelo capaz de reproduzir os dados experimentais. Este procedimento foi repetido para cada uma das temperaturas.

Tabela 2: Valores dos parâmetros da função de desativação.

temperatura [K]	n
673	0,164
698	0,126
723	0,313

De posse das constantes cinéticas, diversas simulações do modelo foram realizadas, dando origem aos gráficos da Fig. 2, onde os pontos representam os dados experimentais e as curvas resultados do modelo matemático. Estas figuras mostram uma razoável concordância do modelo com os dados experimentais.

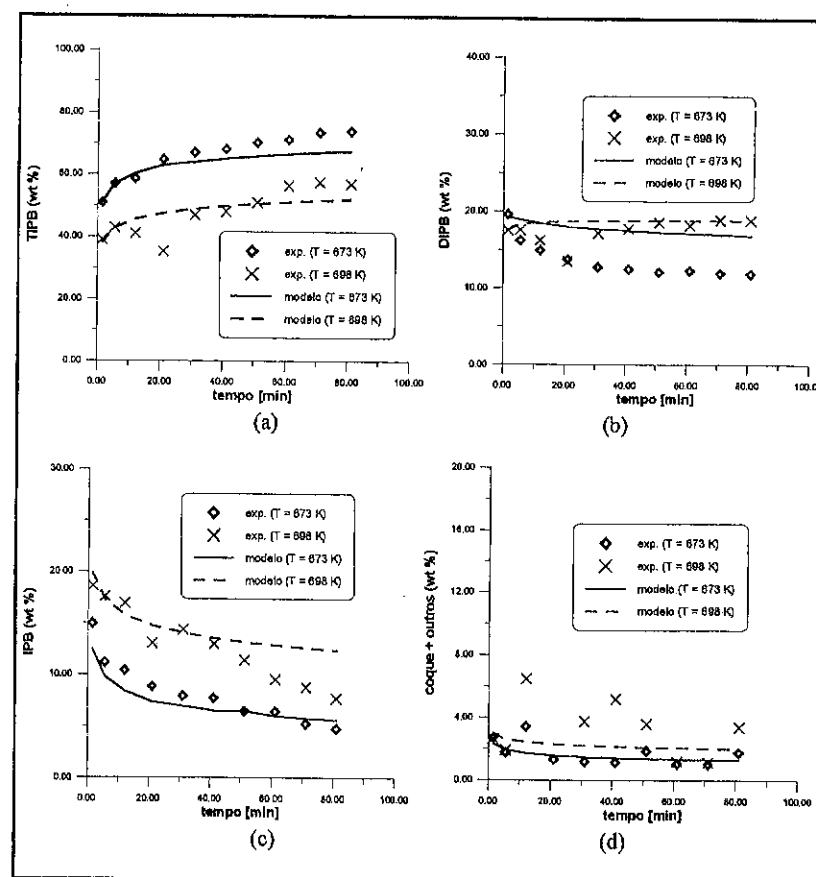


Figura 2: Distribuição de produtos do craqueamento do 1, 3, 5 triisopropilbenzeno. (a) TIPB, (b) DIPB, (c) IPB, (d) outros+coque.

A primeira tentativa de cálculo da energia de ativação usando 3 temperaturas diferentes resultou em valores pouco usuais, se comparados com alguns dados da literatura. Chegou-se à conclusão de que a função de desativação empregada (Eq. 1) não era capaz de reproduzir dados de distribuição de produtos a temperaturas mais altas, onde a coqueificação ocorria de modo predominante. Assim sendo, resolveu-se desprezar os dados a 450 °C, levando-se em consideração, no cálculo da energia de ativação, apenas as temperaturas mais baixas.

De posse das velocidades específicas de reação estimadas para cada uma das temperaturas e com a equação de Arrhenius, levantaram-se as retas da Fig. 3, que possibilitaram o cálculo das energias de ativação aparentes, expressas em [kcal/mol] (Tabela 3).

Tabela 3: Energias de ativação aparentes para as diferentes reações envolvidas no craqueamento do 1, 3, 5 triisopropilbenzeno.

k_i	k_0 [(gcat/cm ³) ⁻¹ h ⁻¹]	E_a [kcal/mol]
k_1	$3,03 \cdot 10^{11}$	23,9
k_2	$2,53 \cdot 10^{12}$	25,8
k_3	$2,53 \cdot 10^{11}$	25,8
k_4	$4,14 \cdot 10^4$	6,8
k_5	$2,21 \cdot 10^4$	5,7
k_6	$3,79 \cdot 10^{10}$	25,8
k_7	$7,70 \cdot 10^9$	24,1

Apesar da simplicidade do modelo, verifica-se que os resultados obtidos para as energias de ativação das diferentes etapas da reação consecutiva, estão, pelo menos no que diz respeito ao cumeno (IPB), molécula já exhaustivamente estudada, dentro da faixa reportada pela literatura. De fato, Corma & Wojciechowski^{9,10} apresentam uma tabela em que dados de energia de ativação para o craqueamento de cumeno sobre 21 catalisadores diferentes são reportados. Verifica-se que, dependendo do catalisador e do reator, as energias de ativação variam de 11,1 a 47 kcal/mol.

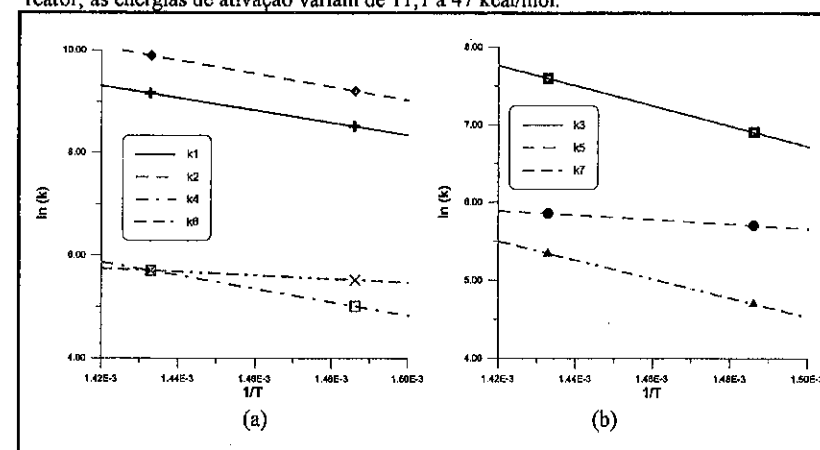


Figura 3: Gráfico da equação de Arrhenius para as reações do modelo (Fig. 1).

CONCLUSÕES

O modelo 5 grupos é capaz de simular, com razoável precisão, o esquema reacional consecutivo de craqueamento de 1,3,5 triisopropilbenzeno. Deve-se levar em consideração, no entanto, que a escolha da função de desativação é crucial para um bom ajuste dos pontos experimentais. Uma função simplificada, como é o caso da de Voorhies, obriga a que temperaturas mais altas, nas quais a desativação por coque no início da reação já é muito alta, sejam analisadas com mais cuidado.

Nomenclatura

a_1 = concentração do TIPB na fase gasosa [moles / g gás],
 a_2 = concentração do DIPB na fase gasosa [moles / g gás],
 a_3 = concentração do IPB na fase gasosa [moles / g gás],
 a_4 = concentração do benzeno na fase gasosa [moles / g gás],
 a_5 = concentração do propeno na fase gasosa [moles / g gás],
 a_6 = concentração do grupo outros + coque [moles / g gás],
 $Al/c.u.$ = número de alumínio por cela unitária,
 $DIPB$ = diisopropilbenzeno,
 IPB = isopropilbenzeno,
 k = velocidade específica de reação [$(gcat/cm^3)^{-1} h^{-1}$],
 n = parâmetro da função de desativação,
 P = pressão [atm],
 R = constante dos gases [$cm^3 atm/mol K$],
 $(-r_T)$ = taxa de reação do TIPB [mol TIPB/(g cath)],
 A = parâmetro de Voorhies
 SAR = sílica/alumina de rede,
 T = temperatura da reação [K],
 t_c = tempo de corrida,
 $TIPB$ = triisopropilbenzeno,
 $WHSV$ = velocidade espacial (*weight hourly space velocity*) [g carga/(g cath)],
 X = posição axial do leito [adimensional],
 $\phi(t_c)$ = função de desativação= t_c^{-n} .

REFERÊNCIAS

1. E.F. Sousa-Aguiar, M.L.M. Valle, M.P. Silva, D.F. Silva e J.G. Silva, *Zeolites*, 1995, 15
2. E.F. Sousa-Aguiar, M.L.M. Valle, E.V. Sobrinho e D. Cardoso, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 1995, 94
3. M.L.M. Valle, M.P. Silva, E.F. Sousa-Aguiar, D.F. Silva e J.G. Silva, *EUROPACAT-1*, Montpellier, França, 1-31, 1993, p. 456.
4. G.M. Woltermann, G. Dodwell e B. Lerner, *National Petroleum Refiners Association Annual Meeting*, San Antonio, Texas, USA, 17-19 março, 1996.
5. A. Voorhies Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 1945, 37-4.
6. M.L.M. Valle, E.F. Sousa-Aguiar, C.P. da Costa, F.B.S. Castro e M.E. Espinho, *XV Simposio Iberoamericano de Catalisis*, 1996, 305.
7. S.M. Jacob, B. Gross, S.E. Voltz e V.W. Weekman Jr., *AIChE Journal*, 1976, 22-4.
8. Petzold, L.R.; "DASSL Code"; version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, PO Box 808, Livermore, CA, USA (1989).
9. A. Corma e B. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1982, 24(1)-1.
10. A. Corma e B. Wojciechowski, *Catalytic Cracking*, Marcel Dekker Inc., USA, 1986.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Dinamica del Vanadio sobre la Zeolita Y: Un estudio por Reflectancia difusa UV-Vis

. Carlos Alexander Trujillo¹
. Uriel Navarro Uribe²
. Luis Alfredo Oviedo Aguiar¹

RESUMEN

Se estudia por espectroscopia ultravioleta-visible con la técnica de reflectancia difusa (UV-Vis DRS), el comportamiento del vanadio frente a la temperatura sobre la zeolita Y, la sílice y la alúmina impregnadas con vanadio. Los resultados muestran que el vanadio depositado en la superficie externa de la zeolita, a 300°C forma cadenas poliméricas estructuralmente relacionadas con el V_2O_5 . Estas cadenas se rompen por acción de la temperatura y el vanadio migra hacia el interior de la zeolita donde neutraliza los sitios ácidos con iones VO_2^+ . El aluminio extrared retarda o disminuye la migración del vanadio, migración que se realiza sobre la superficie y no requiere de la presencia del vapor de agua. La migración en superficie y el intercambio iónico concentran el vanadio al interior de la zeolita y es probablemente el primer paso en la destrucción del catalizador de ruptura catalítica.

ABSTRACT

The behavior with the temperature of vanadium impregnated on Y zeolite, silica and alumina is studied by ultraviolet-visible diffuse reflectance technique (UV-Vis DRS). The results show that the vanadium deposited on the zeolite external surface at 300 °C is present in polymeric chains structurally related to V_2O_5 . At higher temperatures the chains are broken and vanadium migrates into the zeolite and neutralizes acid sites with VO_2^+ ions. Extraframework aluminum delays or diminishes vanadium migration. The movement of vanadium is on the surface and does not require steam. The migration on the surface and the exchange at acid sites concentrates vanadium inside the crystal and it is likely the first step in the FCC catalyst destruction.

¹Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química - Universidade Nacional de Colombia

²Instituto Colombiano del Petróleo/ICP

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos cincuenta años el proceso FCC ha llegado a ser uno de los más importantes en la industria del petróleo, por permitir transformar gran parte del crudo en gasolina y otros productos valiosos. Entre los aspectos de mayor impacto en la producción de gasolina se encuentra el efecto del vanadio sobre los catalizadores de ruptura catalítica. El vanadio destruye la zeolita (componente activo del catalizador), disminuyendo considerablemente los rendimientos y la selectividad de los catalizadores hacia la conversión del gasóleo en productos valiosos. Entender el mecanismo por el cual el vanadio destruye la zeolita es un paso importante en el desarrollo de herramientas que permitan procesar cargas cada vez mas pesadas, además el desarrollo de una trampa o un pasivador de vanadio efectivo se convierte en una oportunidad con posibilidades de grandes beneficios económicos.

El metal contenido en la carga a la unidad de ruptura catalítica (URC), se deposita sobre la superficie externa del catalizador donde la grandes moléculas se rompen y el vanadio es involucrado en el coque formado^{2,3}; de esta manera alcanza el regenerador, donde el coque se quema y el vanadio se oxida a V_2O_5 . Si el vanadio permaneciera en la superficie del catalizador el problema sería mucho menor; pero el vanadio migra hacia el interior de las partículas donde reacciona con la zeolita. No está claro como es que el vanadio se transporta ni como es que destruye el catalizador. Wormsbecher *et. al.*³ propusieron que el veneno es el ácido vanádico H_3VO_4 , compuesto volátil que se encontraría en la atmósfera del regenerador entre 1 y 10 ppm y al cual se atribuye la movilidad del vanadio. Sin embargo, si la especie atacante es volátil sería de esperar que parte del vanadio se perdiera con los gases del regenerador, ya que la atmósfera del regenerador se renueva continuamente. Anderson *et. al.*⁴ basados en experimentos de luminiscencia concluyeron que el vanadio no migra por calcinación en aire y se requiere de agua gaseosa para asistir su transporte.

El vanadio destruye la zeolita y dado que bajas concentraciones de vanadio envenenan masas de catalizador relativamente grandes, se requiere un mecanismo que concentre el vanadio en el interior de la zeolita, ya sea que el mecanismo de la destrucción sea una hidrólisis ácida³ o por acción del V_2O_5 líquido, como ha sido propuesto por Mauge *et. al.*⁵. Esta investigación se dirigió a explorar la existencia de un mecanismo de concentración de vanadio en el interior de la zeolita.

PARTE EXPERIMENTAL

Para este estudio se seleccionaron dos zeolitas de Zeolyst International : referencias CBV600 y CBV712, de aquí en adelante serán denominadas como Z6 y Z7 respectivamente. Z6 es una zeolita ultraestable normal con aluminio extrared (AER),

² Jaras, S. *Appl. Catal.* 2, 207 (1982).

³ Wormsbecher, R. F., Peters, A. W., y Maselli, J. M., *J. Catal.*, 100, 130 (1986).

⁴ Anderson, M.W., Suib, S.L., y Ocelli, M.L., *J. Catal.* 118, 31 (1989).

⁵ Mauge, F., Courcella, J. C., ; Engelhard, Ph., Gallezot, P., y Grosmanin, J., en *Proceedings, 7th International Zeolite Conference* (Y. Murakami, A. Iijima, y J. W. Ward, Eds.) p. 803. Kodanska, Tokio. 1986.

relación Si/Al total de 2.76, tamaño de unidad de celda (A_0) de 24.38 Å, y 0.18% de sodio como Na_2O . Z7 es producida extrayendo con ácido Z6 para retirarle AER, Z7 posee una relación Si/Al total de 5.45, A_0 de 24.32 Å, y 0.08% de sodio como Na_2O .

Como referencia se utilizó sílice (Aerosil 200 de Degussa) y alúmina preparada por calcinación a 750°C de una pseudobohemita libre de hierro. Se escogió Aerosil por ser una sílice de alta pureza, sin embargo tal como viene es difícil de manipular por su baja densidad aparente. Para mejorar sus propiedades de manejo 25 g de Aerosil se mojaron con 250 ml de agua y se secaron a 120 °C de un día para otro. El producto seco se molió en un pequeño molino de bolas. La sílice resultante tiene mejores propiedades de manejo sin cambios importantes en el área. Los soportes se almacenaron en recipientes plásticos abiertos dentro de otro recipiente que contenía solución saturada de $CaCl_2$. Después de alcanzar un peso constante, el agua total presente fue determinada por calcinación a 1000 °C de una pequeña muestra.

El vanadio fue añadido a los soportes hidratados usando bis[1-fenilbutandionato-(1,3)oxovanadio (IV) (bis-benzoilacetato de vanadilo (VBzA) de Merck) disuelto en tolueno. Se escogió este compuesto para simular la deposición del vanadio en la planta de ruptura catalítica. En el petróleo el vanadio se encuentra en moléculas de alto peso molecular que no pueden ingresar directamente a la zeolita. La molécula VBzA tiene un tamaño que no le permite ingresar a los poros de la zeolita. Por el tamaño de la molécula de vanadio y por la polaridad del solvente utilizado se puede estar seguro de que el vanadio es depositado en la superficie externa de las zeolitas. El solvente se evaporó en un rotavapor y el producto resultante se precalcinó en corriente de O_2 en un tubo de cuarzo en posición vertical a 300 °C por 5 horas, con velocidad de calentamiento de 2°C/min. Las muestras precalcinadas a 300°C en atmósfera de oxígeno se calcinaron a mayor temperatura en pequeños platos planos de porcelana en una mufla por 5 horas, usando una velocidad de 2°C/min, la atmósfera de la calcinación fue aire.

Los espectros UV VIS-DRS fueron tomados en un equipo Varian Cary 5 con el aditamento para DRS, en el rango 200 a 800 nm, utilizando como blanco el sólido correspondiente sin vanadio tratado en la misma forma que la muestra. Para tomar los espectros del vanadio sobre sílice cuyas muestras son sensibles a la humedad, fue necesario utilizar una celda de cuarzo con ventana de Suprasil para realizar las calcinaciones y tomar el espectro sin exponer la muestra a la atmósfera.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La banda de absorción debida a la transferencia de carga oxígeno → vanadio que corresponde con el mínimo de reflectancia difusa, es fuertemente influenciada por el número de ligandos que rodean al ion central, por lo que proporciona información sobre su coordinación. La figura 1 presenta los espectros DRS de las muestras anhidras de 0.2% de V sobre sílice calcinadas a 300, 500 y 700°C. La muestra calcinada a 300°C es de color naranja con apreciable absorción en la región visible, el espectro se caracteriza por un pico centrado hacia los 234 nm. A medida que la temperatura de calcinación se eleva, las muestras de vanadio sobre sílice en condiciones anhidras pierden color; a 400 °C la intensidad del color naranja se reduce, en el espectro se observa una disminución de

la absorción en la región visible y disminución de la intensidad de la absorción en el UV. A 500 °C el espectro cambia drásticamente, la absorción en el visible desaparece en concordancia con el color blanco de la muestra, la absorción en el UV presenta picos en 217, 244 nm y un hombro débil alrededor de 290 nm. A 700 °C la absorción total disminuye ligeramente y los picos se presentan en 219 nm y 246 nm.

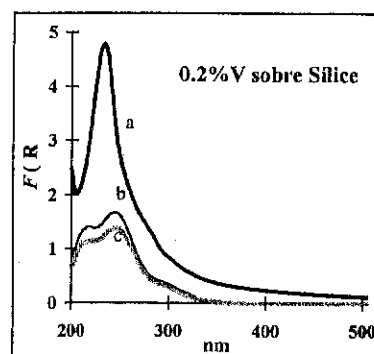


Fig. 1.

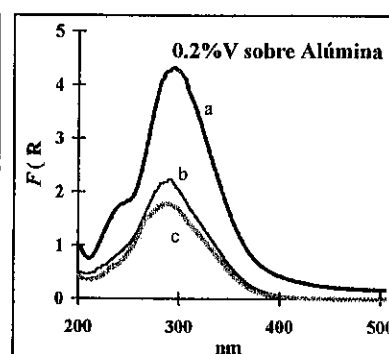


Fig. 2.

Figuras 1 y 2. : a) muestras calcinadas a 300 °C, b) a 500 °C y c) a 700 °C. Para mayor claridad solo se presentan hasta 500 nm, la absorción entre 500 y 800 nm es muy pequeña o despreciable.

Comparando el color de las muestras y los espectros de las figuras 1 y 2 es claro que el vanadio sobre la alúmina se comporta diferente al vanadio sobre la sílice. Sobre la alúmina el vanadio a 300 °C es de color naranja y el espectro presenta absorción continua en el visible y picos en 295 y 245 nm. Al aumentar la temperatura de calcinación la intensidad del color naranja de la muestra disminuye y a 500 °C el pico en 245 nm desaparece, mientras que sobre sílice es a esta temperatura donde se forma. A 700 °C el color de la muestra es beige claro y el espectro se caracteriza por un único pico centrado en 287 nm, zona donde la sílice presenta una absorción muy pequeña.

Scharml-Marth *et al.*⁶ estudiaron por FTIR, Láser Raman y UV-Vis DRS en el rango 250-667 nm, el vanadio sobre sílice en cubrimientos inferiores a la monocapa y establecieron que el vanadio solo existe como monómero a muy bajos cubrimientos (0.05%V). Encontraron que a estos niveles el vanadio se encuentra en coordinación tetraédrica, formando especies VO_4^{3-} unidas al soporte por tres enlaces V-O-Si. Según Scharml-Marth las especies monoméricas absorben energía a 254 (banda principal) y 294 nm. Al nivel del 0.1%V sobre sílice el vanadio fue hallado formando monómeros y algunos oligómeros en coordinación tetraédrica, que causan un corrimiento de la absorción hacia el rojo y el aumento de intensidad de la banda en 296 nm. Se detectó que al aumentar el cubrimiento los oligómeros elevan su peso molecular y desarrollan cadenas unidimensionales que conservan su coordinación tetraédrica. Estos investigadores observaron que al 0.5%V el espectro UV-Vis DRS se compone de cuatro

⁶ Scharml-Marth, M., Wokaun, A., Pohl, M., y Krauss, H.-J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, (16), 2635 (1991).

bandas ubicadas en 255, 279, 289 nm y la banda principal situada en 328 nm. Cuando el cubrimiento alcanzó el 1%V la espectroscopia Raman permitió detectar pequeños agregados donde la coordinación del vanadio se ha elevado y el espectro UV-Vis se desplaza hacia el rojo. Al 3.7% de V sobre sílice se detectaron pequeños cristales de V_2O_5 , y el espectro presenta su pico principal a 350 nm. Del trabajo de Scharml-Marth *et al.* y de otros autores^{7,8} se concluye que a medida que el vanadio polimeriza la coordinación se incrementa, nuevas bandas de absorción aparecen y el espectro es desplazado hacia el rojo.

Al impregnar 0.2% de V sobre sílice se espera una alta dispersión del complejo orgánico de vanadio, el espectro de la muestra calcinada en atmósfera de oxígeno a 300 °C muestra que gran parte de esta dispersión se logra mantener, sin embargo la oxidación polimeriza parte del vanadio y la muestra adquiere color naranja. La calcinación de estas muestras a mayor temperatura hace que las cadenas poliméricas con coordinación octaédrica se rompan y el vanadio se disperse sobre el soporte; a 700°C el vanadio debe estar presente como monómero y algunos oligómeros con coordinación tetraédrica. En la figura 1 la banda a 246 nm puede ser asignada a especies monoméricas VO_4^{3-} y la presencia de algunos oligómeros es detectada por el hombro alrededor de los 300 nm.

El espectro del vanadio al 0.2% sobre alúmina, calcinado a 300 °C, muestra que bajo estas condiciones se presenta una amplia dispersión de especies sobre el soporte; el pico en 245 nm indica la presencia de especies VO_4^{3-} y la absorción en el visible es característica de especies poliméricas. Al elevar la temperatura de calcinación desaparecen la señal del monómero y las absorción en el visible debida a las especies poliméricas, responsables del color naranja en la muestra calcinada a 300°C. El espectro de la muestra calcinada a 700 °C es caracterizado por un único y amplio pico a 287 nm, la posición y la forma de este pico sugieren que las especies de vanadio presentes sobre la alúmina, poseen un peso molecular mayor que las especies predominantes sobre sílice, para el mismo nivel de cubrimiento. La presencia de especies de mayor peso molecular sobre alúmina es consistente con el color beige pálido observado en la muestra calcinada a 700°C. En los catalizadores de FCC se ha encontrado que el vanadio se acumula sobre la alúmina en la forma de pequeños agregados^{9,10}.

Las figuras 3 y 4 presentan los espectros DRS de las muestras Z6 0.2%V y Z7 0.2%V calcinadas a 300, 500 y 700°C. Los resultados son coherentes con el color que desarrollan las muestras en función de la temperatura; las zeolitas impregnadas y calcinadas a 300°C son amarillo-marrón con fuerte absorción en el visible. La absorción en esta región indica la presencia de especies poliméricas estructuralmente relacionadas con el V_2O_5 . A medida que la temperatura de calcinación se eleva, el color pierde intensidad y la absorción en la región de 800 a 375 nm disminuye; a 500°C las muestras son prácticamente blancas y la absorción en el visible es muy pequeña, esto sugiere que el fenómeno de depolimerización del vanadio sobre las zeolitas es similar al que se da sobre la sílice.

⁷ Lischke, G., Hanke W., Jerschke, H.-G., y Öhlmann, G., *J. Catal.* **91**, 54 (1985).

⁸ Hanke, V. W., Bienert, R., y Jerschke, H.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 109 (1975).

⁹ Kugler, E. L., y Leta, D. P., *J. Catal.* **109**, 387 (1988).

¹⁰ Torrealba, M., y Golwasser, M. R., *Appl. Catal.* **90**, 35 (1992).

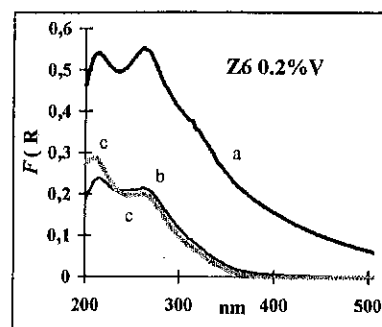


Fig. 3.

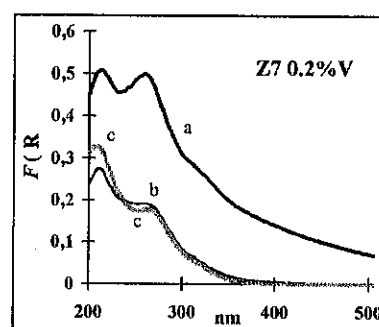


Fig. 4.

Figuras 3 y 4. a) muestras calcinadas a 300 °C, b) a 500 °C y c) a 700 °C. Para mayor claridad solo se presentan hasta 500 nm, la absorción entre 500 y 800 nm solo es importante para las muestras calcinadas a 300 °C, y puede extrapolarse siguiendo la tendencia.

En la región ultravioleta los espectros presentan un pico entre 212 y 209 nm y otro entre 266 y 258 nm. Opuesto a lo que sucede sobre la alúmina, a mayor temperatura de calcinación estos picos muestran un pequeño corrimiento hacia menor longitud de onda; las señales de 212 y 266 nm de la muestra calcinada a 300 °C aparecen en 209 y 258 nm cuando la muestra se calcina a 700 °C. Al contrario de lo que ocurre sobre sílice, los espectros del vanadio sobre las zeolitas calcinadas a altas temperaturas presentan mas intenso el pico de mayor energía; entre 500 y 700 °C el pico en 258 nm se deprime ligeramente, mientras el pico en 209 nm se hace mas intenso. Este hecho indica que la coordinación de las especies monoméricas predominantes sobre las zeolitas es diferente a la de las presentes sobre sílice.

Se observó que las zeolitas impregnadas con vanadio, de color blanco luego de la calcinación a 700 °C, se oscurecían al ser calentadas a 450 °C y 10^{-3} Pa. Este fenómeno no se pudo detectar cuando la sílice y la alúmina impregnadas con vanadio y calcinadas previamente a 700 °C, se sometieron al mismo procedimiento. El oscurecimiento tampoco se observó cuando estas muestras se sometieron a condiciones mas drásticas, 500 °C y 1×10^{-9} Pa. La figura 5 presenta los espectros de las zeolitas Z6 y Z7 impregnadas con 0.4% de vanadio, calcinadas a 700 °C y luego evacuadas a 0.001 Pa y 450 °C.

Por ESR se identificó que el producto oscuro formado durante la evacuación es V_2O_4 ¹¹. Al no observarse el mismo efecto del tratamiento al vacío sobre el vanadio depositado sobre sílice y alúmina, se deduce que la autoreducción es un fenómeno asociado a los sitios de intercambio de las zeolitas y que el vanadio migra desde la superficie externa, donde es depositado, hacia los sitios ácidos.

¹¹ Trujillo, C. A., Navarro, U. U., Knops-Gerrits, P.P., Oviedo, A. L. A., y Jacobs P., A ser publicado en *J. Catal.* 166, (2) (1997).

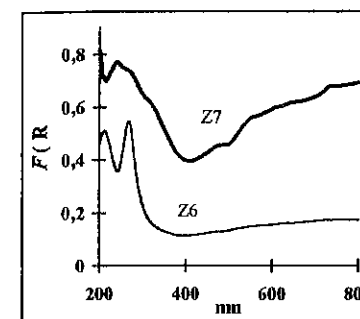


Fig. 5. Espectros de Z6 0.4%V y Z7 0.4%V calcinadas a 700 °C y posteriormente evacuadas a 450 °C.

El espectro de Z7 0.4%V calcinada a 700 °C y evacuada a 450 °C, es caracterizado por una banda amplia que cubre toda la región visible debida a las transiciones d-d en el V_2O_4 . La absorción en la región UV permite diferenciar un pico en 239 nm, sin embargo la amplitud de la banda causada por el color gris oscuro de la muestra hace difícil su asignación. El espectro de Z6 0.4%V calcinada a 700 °C y evacuada a 450 °C presenta la misma banda amplia en la región visible pero con mucha menor intensidad, indicando que la cantidad de V_2O_4 formado fue mas baja en Z6 que en Z7 bajo las mismas condiciones.

Los espectros son coherentes con la intensidad del color gris oscuro de las muestras, la intensidad del color es menor para Z6 0.4%V que para Z7 0.4%V sometidas a idénticos tratamientos. Estas diferencias deben ser causadas por el diferente nivel de aluminio extrare en las zeolitas. El AER parece retardar o disminuir el movimiento del vanadio hacia los sitios de intercambio de la zeolita. El V^V depositado sobre el AER presente en Z6 no experimenta reducción bajo las condiciones de trabajo. Es bien conocido que la presencia de AER en las zeolitas¹² y de alúmina en los catalizadores aumenta la resistencia al vanadio.

Los espectros DRS de todas las muestras con vanadio de esta investigación sometidas a calcinación a 300 °C, presentan una absorción continua en el visible asignable a cadenas poliméricas estructuralmente relacionadas con el V_2O_5 . A esta temperatura el color de las muestras es similar al color del pentóxido de vanadio, mientras que a 500 °C todas las muestras son blancas o amarillo pálido. Por el espectro y el color de las muestras se puede afirmar que a 500 °C las estructuras similares al V_2O_5 han desaparecido. La temperatura rompe las cadenas y dispersa el vanadio sobre los soportes. Esta facilidad de dispersión del vanadio, puede estar relacionada con el relativamente bajo punto de fusión del V_2O_5 , un fenómeno similar ha sido observado con MoO_3 sobre alúmina¹³.

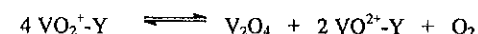
Sobre sílice se ha establecido⁶ que el vanadio monomérico se encuentra en la forma de especies VO_4^{3-} , sin embargo las características de los espectros muestran que la coordinación de las especies predominantes sobre las zeolitas debe ser diferente, este hecho es confirmado aún mas por la autoreducción observada sobre las zeolitas y no sobre la sílice y la alúmina. La autoreducción de V^V intercambiado en zeolitas ha sido observada anteriormente^{14,15,16,17}, y el mismo fenómeno se ha reportado con hierro

¹² Occelli, M. L., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 33, 241 (1991).

¹³ Jürgen Leyrer, Daniela Mey, y Helmut Knözinger, *J. Catal.* 124, 349 (1990).

¹⁴ Centi, G., Perathoner, S., Trifiró, F., Aboukais, A., Aissi, C. F., y Guelton, M., *J. Phys. Chem.* 96, 2617 (1992).

III^{18,19}. Estos hechos nos permiten concluir que en las zeolitas la depolimerización lleva al vanadio hacia los sitios de intercambio donde neutraliza los sitios ácidos con especies catiónicas, probablemente VO₂⁺ ya que esta especie podría perder oxígeno para formar V₂O₄ de acuerdo con la siguiente reacción:



Este equilibrio se desplazaría hacia la derecha por acción del vacío y de la temperatura. El intercambio catiónico por vanadio impregnado sobre zeolitas ha sido sugerido anteriormente por Torrealba *et. al.*¹⁰ y en catalizadores FCC por Hettinger *et. al.*²⁰. Se puede considerar que el pentóxido de vanadio neutraliza la zeolita según el siguiente equilibrio, desplazado hacia la derecha por calentamiento a altas temperaturas (>500°C) como las predominantes en el regenerador de una unidad de ruptura catalítica (700-730°C).



El intercambio del vanadio en los sitios ácidos puede ser el mecanismo por el cual el vanadio se concentra dentro del cristal de la zeolita.

CONCLUSIONES

A partir de la información obtenida en este trabajo se concluye que bajo las condiciones de temperatura predominantes en el regenerador de una URC, el vanadio migra sobre los catalizadores sin necesidad de vapor de agua. La migración en superficie y el intercambio iónico concentran el vanadio al interior de la zeolita, siendo probablemente el primer paso en la destrucción del catalizador.

AGRADECIMIENTOS

C. A. Trujillo desea expresar su gratitud con la Universidad Nacional de Colombia por la comisión de estudios y con Colciencias (entidad que fomenta y financia el desarrollo científico y tecnológico en Colombia), por una beca- crédito para la realización de estudios de doctorado. También al Profesor Pierre Jacobs director del Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse, KU Leuven por la aceptación para realizar en su laboratorio una pasantía de ocho meses donde se tomaron los espectros aquí presentados.

¹⁵ Kucherov, A. V., y Slinkin, A. A., *Zeolites* 7, 38 y 583 (1987).

¹⁶ Kucherov, A. V., Slinkin, A. A., Beyer, G. K., y Borbely, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85, 2737 (1989).

¹⁷ Kucherov, A. V., Slinkin, A. A., Beyer, G. K., y Borbely, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85, 2737 (1989).

¹⁸ Garten, R. L., Delgass, W. N., y Boudart, M., *J. Catal.* 18, 90 (1970).

¹⁹ McNicol, B. D. y Pott, G. T., *J. Catal.* 25, 223 (1972).

²⁰ Hettinger, W. P. Jr., Beck, H. W., Cornelius, E. B., Doolin, P. K., Kmecek, R. A., y Kovach, S. M., *Amer. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 28 (4), 920 (1983).

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALÍSE

Efeito do Vanádio na Desativação de Catalisadores de FCC

Rodolfo E. Roncolato¹
Yiu Lau Lam¹

RESUMO

Vanádio na presença de vapor de água e à alta temperatura além de destruir a zeólita de catalisadores de FCC por mecanismo de ataque ácido ou transformação sólido-sólido também propicia uma desaluminização adicional da rede cristalina. Estes ficaram refletidos na redução da cristalinidade (teor de zeólita Y), área específica, atividade catalítica e tamanho da célula unitária de zeólita Y com o aumento do teor de vanádio nos catalisadores. A redução de atividade foi a mais acentuada.

ABSTRACT

Vanadium in the presence of steam and at high temperature causes besides the destruction of the zeolite in the FCC catalysts by a mechanism of acid attack or solid-solid transformation, some additional dealumination of the zeolite framework. These effects resulted in the reduction of crystallinity (zeolite Y content), specific area, catalytic activity and unit cell size of the Y zeolite with the increasing of vanadium in the catalysts. The reduction in activity was most pronounced.

INTRODUÇÃO

Atualmente há uma tendência geral dos refinadores em craquear cargas cada vez mais pesadas e a PETROBRAS está na mesma situação. Tais cargas pesadas diferem do gasóleo usualmente craqueado por terem maior ponto de ebulição e apresentarem maior conteúdo de moléculas aromáticas e naftênicas polinucleadas, resinas, asfaltenos, metais contaminantes (V, Ni, Fe, Cu), enxofre, nitrogênio e carbono Conradson.

O vanádio, embora não seja o único causador da desativação dos catalisadores, freqüentemente dita a quantidade de catalisador virgem a ser reposto nas unidades de FCC para manter a atividade do leito.

Complexos naturais de vanádio estão presentes em petróleos pesados na forma de complexos de porfirina. Na unidade de FCC os complexos se decompõem e os metais se depositam sobre o catalisador. O vanádio reduz a atividade e seletividade do catalisador de FCC por destruir a zeólita e promover as reações indesejáveis de formação de gás (H₂) e coque.

Vários autores têm proposto o mecanismo de atuação do vanádio nos catalisadores. Wormsbecher e col.¹ usando vários catalisadores e técnicas de DRX, BET e microsonda propuseram que V₂O₅ é transformado em ácido vanádico volátil

¹Centro de Pesquisas da PETROBRAS- Divisão de Catalisadores

H_3VO_4 por reação com água no regenerador provocando a destruição da zeólita por hidrólise da rede de SiO_2/Al_2O_3 . Pine² estudando as zeólitas Y trocadas com diferentes cátions e silicalite, observou que o vanádio na presença de vapor ataca ambas as estruturas. Resultados de XPS indicaram que o vanádio não penetra o cristal de zeólita sugerindo que o ataque seja predominantemente superficial. Com base nestes resultados, Pine propôs que o ponto de ataque do vanádio são os grupos Si-OH e não o sítio de alumínio tetraédrico na rede da zeólita. Huifang e col.³ trabalhando com vários catalisadores propuseram que o mecanismo de destruição da zeólita pelo vanádio se baseia na desaluminização acelerada da rede da zeólita. O sistema $V_2O_5-Na_2O$ dissolveria a alumina originada do alumínio da rede e o do alumínio fora da rede. Com relação à presença de terras-raras, temos que Occelli⁴ estudando vários tipos de zeólitas observou que a resistência ao vanádio diminui quando íons de terras-raras estão presentes uma vez que elas teriam a tendência de reagir com vanádio causando desta forma, desestabilização da estrutura da rede. Já Wormsbecher e col.¹ observaram que as terras-raras não mudam a tolerância ao vanádio, mas têm um efeito indireto aumentando a estabilidade térmica da zeólita.

Todos os mecanismos podem existir dependendo do teor de vanádio e da composição dos catalisadores, inclusive o teor de terras-raras. Assim sendo, este trabalho tem os objetivos de verificar o grau de ataque que catalisadores usados na PETROBRAS podem sofrer para níveis crescentes de vanádio, a influência das terras-raras e os mecanismos envolvidos no ataque.

EXPERIMENTAL

Os catalisadores de craqueamento usados neste trabalho foram produzidos na FCC S.A. sendo compostos de zeólita Y incorporadas numa matriz de $SiO_2-Al_2O_3$ -caulim, na ausência (CAT) ou presença de terras-raras (CAT.R).

Os catalisadores foram impregnados com diferentes teores de vanádio (0, 1000, 3000 e 5000 ppm) de acordo com o método de Mitchell⁵, o qual utiliza naftenato de vanádio em solução de benzeno.

Os catalisadores foram então submetidos a tratamento hidrotérmico em leito fixo a cerca de 800°C por 5 horas, uma vez que os mesmos sofrem este pré-tratamento antes de serem submetidos a testes de atividade. Este procedimento visa simular as propriedades do catalisador de equilíbrio nas unidades de FCC.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X. A cristalinidade e o tamanho da célula unitária (A_0) foram determinados no difratômetro de raios X da Philips utilizando radiação $K\alpha$ do anodo de cobre. A área específica foi determinada por adsorção de nitrogênio a -196°C pelo método BET na faixa de $p/p_0=0,06-0,2$.

A atividade dos catalisadores foi medida pelo craqueamento do cumeno a 370°C, passando-se um fluxo de 38 ml/min de nitrogênio contendo 0,8% molar de cumeno sobre aproximadamente 100 mg de catalisador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I são mostradas as propriedades dos catalisadores virgens e após tratamento hidrotérmico. Como se observa, com o tratamento hidrotérmico na ausência de metal há uma queda acentuada da área específica e tamanho de célula unitária enquanto que 100% da cristalinidade é preservada. A significativa redução do

A_0 indica a elevada desaluminização sofrida pela zeólita, presente no catalisador, devido à calcinação a elevada temperatura na presença de vapor de água. O A_0 do catalisador contendo terras-raras é maior devido ao efeito estabilizador das terras-raras² na estrutura. Apesar da elevada desaluminização notou-se que a cristalinidade não se alterou. Isto se deve provavelmente ao fato, já observado por Gélín e Courières⁵, que átomos de silício da matriz, na forma de espécies voláteis de $Si(OH)_4$, são transportados para a zeólita com subsequente reincorporação à rede no lugar dos átomos de Al que foram expelidos, evitando o colapso da estrutura zeolítica. Assim sendo, a quantidade de material cristalino permanece constante. A redução da área se justifica pelo bloqueio causado pela alumina fora da rede (NFA), a qual se localizada normalmente na superfície das partículas, às moléculas de N_2 usadas pelo método BET para medida de área, assim como à possível perda de área da matriz⁶.

TABELA I

PROPRIEDADES DOS CATALISADORES

Catalisador	CAT ¹	CAT.R ²
Na_2O - wt%	0,76	0,99
RE_2O_3	0,11	1,42
Al_2O_3	29,3	29,5
SiO_2	68,9	67,1
SBET (m^2/g)	303	289
A_0 (Å)	24,56	24,55
Tratamento Hidrotérmico Sem Vanádio		
%Yret ³	100	100
SBET (m^2/g)	184	185
A_0 (Å)	24,25	24,30
Tratamento Hidrotérmico - 1000 ppm V		
ppmV	1073	1035
%Yret ⁴	93	88
SBET (m^2/g)	173	177
A_0 (Å)	24,24	24,27
Tratamento Hidrotérmico - 3000 ppm V		
ppmV	2456	2751
%Yret ⁴	63	71
SBET (m^2/g)	136	144
A_0 (Å)	24,22	24,27
Tratamento Hidrotérmico - 5000 ppm V		
ppmV	3208	4256
%Yret ⁴	43	29
SBET (m^2/g)	111	90
A_0 (Å)	24,20	24,23

Catalisador sem terras-raras; ² Catalisador contendo terras-raras

³ %Yret³=retenção de cristalinidade com relação cat. virgem

⁴ %Yret⁴=retenção de cristalinidade com relação cat. calcinado sem metais

Quando o tratamento térmico é precedido da impregnação de vanádio, em diferentes teores, ocorre queda progressiva da cristalinidade, área e tamanho de célula unitária. Nas figuras 1 e 2 são mostrados os efeitos do vanádio, presente durante o tratamento térmico, nas propriedades físicoquímicas dos catalisadores. Na figura 1, observa-se que as retenções relativas de área são maiores que as de cristalinidade, o que se encontra de acordo com resultados de Wormsbecher e col.¹. Este fato, pode se justificar, provavelmente, porque as matrizes são menos atacadas pelo vanádio⁹ e, também, contribuem com parte da área total dos catalisadores, enquanto que as cristalinidades são só devidas às zeólitas. Nota-se, também, que com o incremento do teor de vanádio há uma tendência de aumentar as diferenças entre as retenções relativas de área e cristalinidade, presumivelmente pelo ataque cada vez mais intenso nas zeólitas e nem tanto nas matrizes.

Verifica-se também pela figura 1 que o catalisador contendo terras-raras (CAT.R) apresenta maior estabilidade hidrotérmica que o catalisador sem terras-raras (CAT). Wormsbecher e col.¹, estudando o efeito do vanádio em catalisadores com e sem terras-raras com baixo sódio, obtiveram também a mesma tendência, o que pode se explicar pelo papel estabilizante das terras-raras² na estrutura zeolítica.

Pela figura 2 observa-se que, o vanádio também causa uma desaluminização extra da zeólita contida no catalisador, o que é refletido na queda dos A_0 . De fato, vários autores^{6,7} propõem que o vanádio, contido no gasóleo, é transformado no conversor em ácido vanádico volátil (tal como $H_4V_2O_7$), o qual poderia ser capaz de remover alumínio da rede zeolítica (possivelmente como $AlVO_4$), desta forma justificando a queda de A_0 , com o aumento do teor de vanádio. Este fato pode contribuir ainda mais para uma maior redução da atividade do catalisador, uma vez que o número de sítios ácidos é proporcional à concentração de alumínio da rede.

Fig. 1- Retenção de %Y e SBET com relação cat. desativado sem V

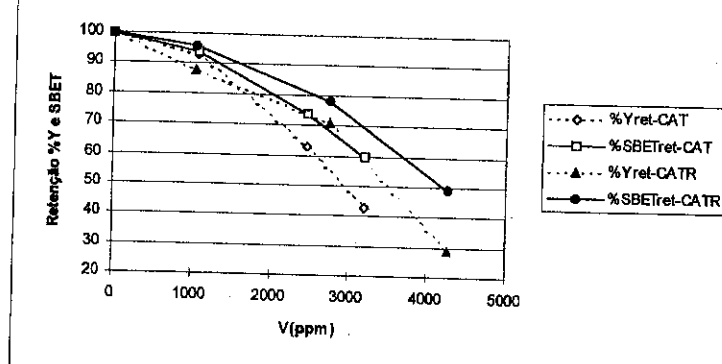
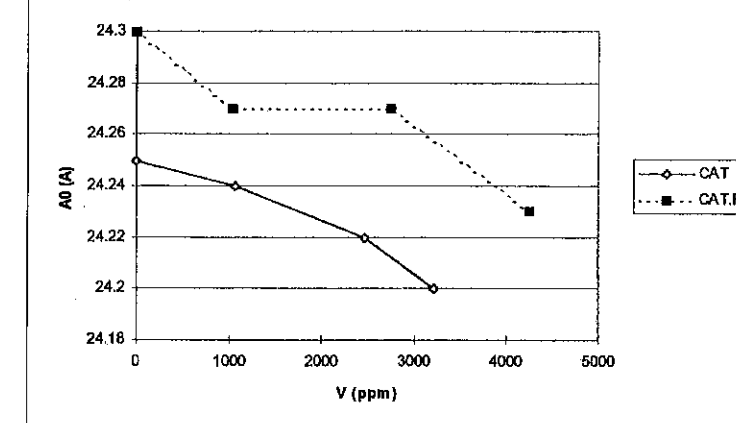


Fig. 2 - Efeito do vanádio com o tratamento hidrotérmico



O craqueamento de cumeno mostrou somente benzeno e propeno como produtos. Como esperado, o catalisador sem V foi o mais ativo. Nas condições do teste, CAT.R tem uma atividade para converter 1,54 $\mu\text{mol/g cat.-seg}$. A figura 3 mostra a queda da atividade em função do teor de V. Dados de queda na área e na cristalinidade também foram incluídos para comparação. Pode-se observar, excetuando a amostra com alto teor de vanádio, que a queda de atividade é a mais acentuada. Esse comportamento, está de acordo com a especulação acima, que além da destruição da fase ativa (a zeólita), a desaluminização causada pelo vanádio diminui ainda mais o número de sítios ativos por massa de zeólita remanescente.

Com os resultados do presente estudo, ainda não foi possível estabelecer correlações quantitativas da desativação de catalisadores em função do teor de vanádio. O que se espera seja alcançado com os demais estudos em andamento. Entretanto, as tendências observadas em função do crescente nível de vanádio (fig. 3) já contribuem para descrever melhor o mecanismo da atuação de vanádio nos catalisadores em questão:

- a queda de cristalinidade da zeólita (%Yret) em função do teor de vanádio não é linear, sendo menos intensa para teores menores. Isto implica que a concorrência para as espécies de vanádio pelos outros componentes dos catalisadores (matrizes e caulim) é mais significativa nessa região⁹.
- a queda de área dos catalisadores (% SBETret) em função do teor de vanádio, também, não é linear. Similar à tendência da cristalinidade, a queda é mais branda para teores menores, e pode ser interpretada pela concorrência de outros componentes de catalisadores para as espécies de vanádio.
- a queda em atividade medida pelo craqueamento de um composto modelo, é ligeiramente mais acentuada que a área e o teor da zeólita. Além da destruição da fase zeolítica a diminuição do número de sítios ativos pode ser causada pelo aumento da desaluminização ou pelo envenenamento provocado pelas próprias espécies de vanádio.

Fig. 3 Queda de Atividade em Craqueamento de Cumeno em função do teor de V no CAT-R

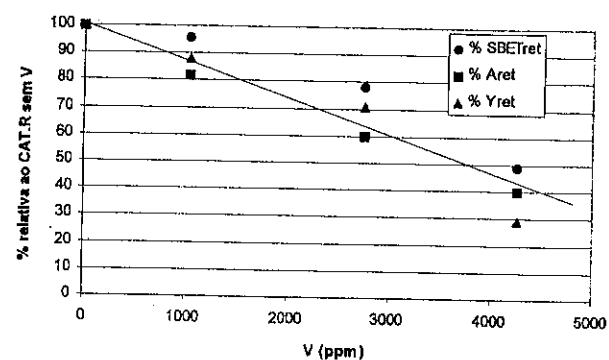
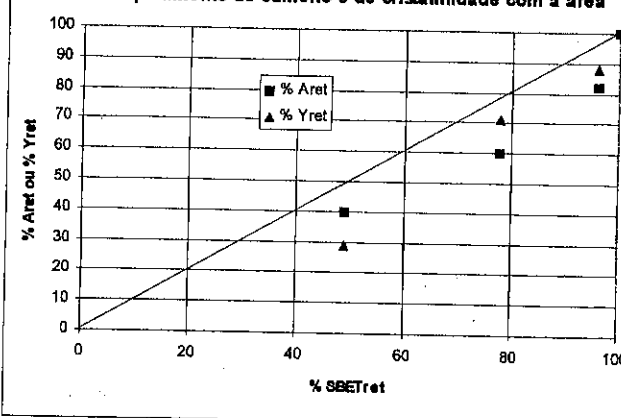


Fig. 4. Correlação entre a queda em atividade em craqueamento de cumeno e de cristalinidade com a área



Devido ao freqüente uso da retenção da área de catalisadores de FCC como índice para correlação com o desempenho, a figura 4 correlaciona as três caracterizações feitas nesse estudo. Isto representa uma alerta: com o aumento do teor de vanádio, ambas as perdas de atividade e cristalinidade são maiores do que as perdas de área. Desta forma, pode-se observar que ocorre uma redução maior do que 50% em atividade e em cristalinidade para 4000 ppm de vanádio, além de uma desaluminação extra da rede zeolítica.

De outro lado, para os catalisadores estudados, a correlação entre a desaluminação com o teor crescente de V apoia um mecanismo de ataque do vanádio na rede de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das zeólitas e com maior ênfase na Al_2O_3 . Para estes catalisadores as terras-raras aumentaram a estabilidade hidrotérmica na presença do vanádio.

Devido ao alto grau de destruição do catalisador na presença de V, seja na zeólita ou na matriz, se constata que melhorias são necessárias no mesmo para se craquear resíduo e manter o mesmo nível de atividade do leito. Outras formas de proteção do catalisador contra a desativação por vanádio, normalmente usadas pelos refinadores, são trapas metálicas no catalisador e passivadores misturados à carga para evitar o contato do vanádio com o catalisador.

CONCLUSÕES

Dois tipos de catalisadores de craqueamento, sem e com terras-raras, mostraram ser altamente atacados pelo vanádio quando submetidos a tratamento hidrotérmico (alta temperatura e pressão de vapor de água). Cerca de 50% de redução de área dos catalisadores foi observada para um teor de aproximadamente 4000 ppm de vanádio. As terras-raras garantiram maior estabilidade da estrutura zeolítica. O vanádio atacou a rede de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das zeólitas e com maior ênfase à Al_2O_3 , causando, assim, certa redução do tamanho da célula unitária e mostrando sua atuação tal como um ácido na remoção de alumínio da rede zeolítica. Consequentemente, a redução em atividade dos catalisadores pode ser atribuída a mais do que uma causa: a perda da fase ativa bem como a redução de número de sítios por massa de fase ativa.

REFERÊNCIAS

1. R. F. Wormsbecher, A. W. Peters e J. M. Maselli, *J. Catal.*, **1986**, 100, 130.
2. L. A. Pine, *J. Catal.*, **1990**, 125, 514.
3. P. Huifang e col., *Chinese J. Chem. Eng.*, **1996**, 4(2), 120.
4. B. R. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 209.
5. P. Gélín & T. Des Courières, *Applied Catal.*, **1991**, 72, 179.
6. S. J. Yang, Y. C. Chen C. Li, *Applied Catalysis*, **1994**, 117, 109.
7. M. L. Occelli, *Studies Surface Science and Catalysis* **1996**, 100, 27.
8. M. L. Occelli, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 452, 343.
9. S. J. Yang, Y. C. Chen & C. Li, *Applied Catalysis*, **1994**, 115, 59.

Condensação Aldólica do Citral com Acetona Sobre Catalisadores Sólidos

- Caridad Noda Pérez¹
- Gabriela Poly Alt²
- Ruth Mattos Werneck²
- Cristiane Assumpção Henriques³
- José Luiz Fontes Monteiro⁴

RESUMO

Foi avaliado o desempenho de sólidos com propriedades básicas, tais como o CaO, o MgO e a hidrotalcita, como catalisadores na reação de condensação aldólica do citral com a acetona, primeira etapa na síntese das iononas a partir do citral. Os melhores resultados foram verificados com o CaO e a hidrotalcita, sendo que com ambos catalisadores foram obtidas altas conversões (98 % de conversão do citral) e seletividades (próximo a 70 % para o produto desejado), correspondendo a valores de rendimento ao produto de interesse superiores aos reportados na literatura para a reação em meio homogêneo.

ABSTRACT

The catalytic performance of solids with basic properties, such as CaO, MgO and hydrotalcites, was evaluated on the aldol condensation of citral and acetone, first step of the synthesis of ionones from citral. The best results were obtained with CaO and hydrotalcite; with both catalysts high conversions (98%) and selectivities (close to 70% for the main product) were observed. Such values gave a pseudoionone yields greater than those reported on the literature for the homogeneous reaction.

INTRODUÇÃO

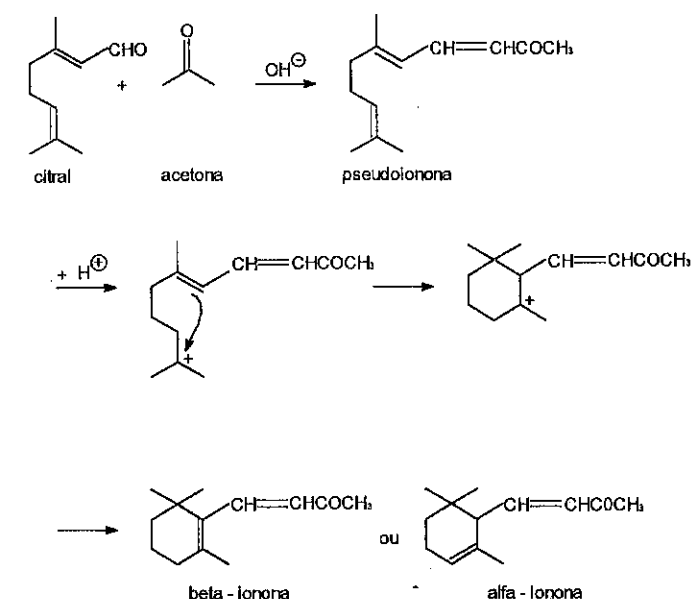
A reação de condensação aldólica do citral com acetona catalisada por bases e a posterior ciclização do condensado aldólico (catálise ácida) formando a α e a β - iononas são exemplos de processos envolvendo derivados de óleos essenciais com ampla utilização nas indústrias de sabões e de perfumaria. Além disso, a β -ionona tem também importância para a indústria farmacêutica por ser empregada como precursor na síntese da vitamina A¹.

1- Aluna D.Sc, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

2- Aluna de Graduação, EE/TEQ/UFF

3- Professor Adjunto, Instituto de Química/UERJ

4- Professor Titular, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ



A tecnologia atualmente existente para a obtenção das iononas baseia-se em processos catalíticos homogêneos que apresentam associadas várias operações unitárias. A primeira etapa envolvida, a obtenção das pseudoiononas a partir da condensação aldólica do citral e da acetona em meio básico, faz uso de solução aquosa de KOH como catalisador, sendo obtida conversão do citral em torno de 60 % e uma seletividade às pseudoiononas próxima a 80%^{1,2,3}.

A substituição destes processos convencionais pelo processo heterogêneo levaria a uma diminuição do consumo de alguns reagentes e do número de etapas envolvidas. Poderiam, por exemplo, ser eliminadas etapas de neutralização e lavagem, que seriam substituídas por uma simples filtração. Além disso, a escolha de um catalisador mais ativo e seletivo aumentaria o rendimento do processo ao produto desejado, diminuindo a formação de subprodutos e simplificando a etapa de destilação.

Parte de um estudo mais amplo voltado para a heterogeneização do processo de síntese das iononas a partir do citral, neste trabalho foi estudada a obtenção das pseudoiononas a partir da condensação aldólica do citral com acetona empregando catalisadores sólidos, tais como CaO, MgO e hidrotalcita, visando a possível substituição do processo homogêneo pelo heterogêneo, potencialmente mais seletivo e envolvendo etapas de separação mais simples, o que pode tornar o processo economicamente mais favorável.

EXPERIMENTAL

Reagentes

O citral utilizado foi obtido pela destilação fracionada a vácuo (4mm Hg) do óleo essencial de capim limão cubano (*Cymbopogon Citratus*), apresentando um teor de 91,3 % de mistura dos isômeros do citral (isômero cis ou geranial e isômero trans ou neral), medido por cromatografia em fase gasosa. A acetona foi fornecida pela VETEC com pureza nominal de 99,5 %, e menos de 0,007% em peso de água medido por cromatografia.

Catalisadores

Os óxidos de cálcio e magnésio ativos (h-CaO e h-MgO, respectivamente) foram obtidos a partir dos respectivos hidróxidos por tratamento térmico sob vácuo até 773 K. A forma ativa da hidrotalcita (HTC450) foi obtida por decomposição térmica do material original, sintetizado por Andrade⁴, sob fluxo de ar até 773 K. A composição química dos catalisadores estudados foi estabelecida por espectroscopia de absorção atômica (espectrofotômetro Perkin-Elmer AAS 1100B) e suas características texturais foram determinadas por fisissorção de N₂ (ASAP 2000 da Micromeritics). Os teores de água e de CO₂ (sob a forma de carbonato) presentes nestas amostras foram determinados por ATG/DTA (termobalança Rigaku TAS 1000). Maiores detalhes relacionados ao preparo e à caracterização destes sólidos são apresentados por Noda⁵.

Testes Catalíticos

A reação de condensação aldólica do citral com a acetona foi estudada, em fase líquida, em um reator batelada construído em aço inox (50ml) agitado magneticamente e aquecido por meio de um banho de óleo.

A ativação dos catalisadores era feita "ex-situ" numa célula de calcinação, sendo os mesmos rapidamente transferidos para o reator ao final da mesma. Logo a seguir, a mistura de citral e acetona numa proporção de 1:1 em base molar era adicionada sobre o catalisador recém ativado de maneira a serem obtidas concentrações de catalisador iguais a 2% p/p. A reação se deu sob pressão autôgena. Para os três catalisadores as temperaturas reacionais estudadas foram 330 K e 398 K e o tempo de reação igual a 4h. Para o óxido de cálcio (h-CaO) a reação foi estudada também a 363 K e 383 K e os tempos reacionais iguais a 1 h, 2 h e 4 h.

Ao final da reação o sistema era resfriado e deixado em repouso para separação das fases líquida e sólida. A fase líquida era separada por decantação e armazenada em freezer para posterior análise por cromatografia gasosa capilar num cromatógrafo VARIAN 3700 equipado com coluna capilar Carbowax 20 M de 35 m de comprimento e detetor de ionização de chama. A mistura reacional foi dissolvida em n-hexano (90 % v/v de n-hexano) antes de ser analisada.

Procurando uma identificação mais completa dos produtos da reação, foram feitas análises por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas. Estas foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu 2000 acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Shimadzu QP2000A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos catalisadores

A análise por absorção atômica da amostra original de hidrotalcita na forma carbonato indicou uma razão Mg/Al igual a 2,7⁴. Este resultado, aliado aos obtidos nas análises por ATG/DTA, permitiu estabelecer a composição do material, indicada a seguir:



As análises por absorção atômica e por ATG/ATD permitiram também estabelecer a composição das amostras de óxido de cálcio e de magnésio. Para o óxido de cálcio foi obtido um teor de 63,3% e para o de magnésio de 90,3%, sendo a maior impureza presente nestas amostras o CO₂ absorvido da atmosfera e que se encontra sob a forma de carbonato.

Os resultados obtidos na caracterização textural dos catalisadores são apresentados na Tabela.1. Observa-se que o óxido de magnésio apresentou área BET e mesoporosidade cerca de quatro vezes maiores de que do óxido de cálcio, fato que pode ser atribuído à facilidade de sinterização das partículas de CaO em comparação com as do MgO. Não foi observada microporosidade nestes materiais.

As características texturais da hidrotalcita (HTC450), comparadas com as do h-MgO, indicaram menores áreas BET e de mesoporos, embora a hidrotalcita tenha apresentado leve microporosidade. O volume mesoporoso da hidrotalcita foi 25% menor que o de h-MgO. Quando comparados com os do h-CaO, os valores obtidos para a hidrotalcita indicam valores para a área BET e mesoporosidade cerca de 3,5 vezes maiores.

Tabela.1.- Caracterização textural dos catalisadores.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g) ^a	Volume de mesoporos (cm ³ /g) ^b
h-CaO	48	0,00	0,17
h-MgO	212	0,00	0,82
HTC450	174	0,01	0,61

(a) Calculado pelo método t-plot

(b) Calculado pelo método BJH

Testes Catalíticos

Quando a reação foi estudada a 330 K não foi observada conversão significativa de citral sobre os três catalisadores estudados. A 398 K, no entanto, valores elevados de conversão foram obtidos, particularmente para o h-CaO e a hidrotalcita, como ilustrado na Figura 1, que mostra conversões de 98% para o h-CaO e a HTC450 e de cerca de 20% para o h-MgO. Estes resultados, associados aos obtidos por Noda⁵ na autocondensação da acetona, permitem concluir que a condensação aldólica do citral com acetona exige sítios básicos mais fortes e temperaturas mais elevadas do que a

autocondensação da acetona. Tal observação pode ser associada ao fato da estabilidade da molécula do citral, devida à conjugação da dupla ligação C=C com a carbonila, ser perdida quando do ataque do carbanion à molécula do citral formando uma nova ligação C-C, com o carbono da carbonila.

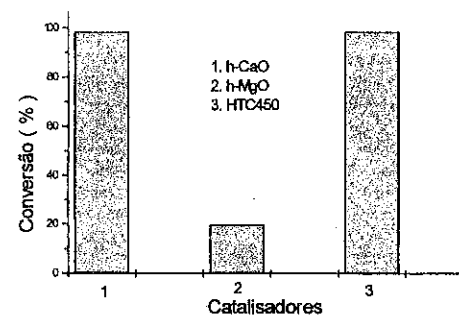
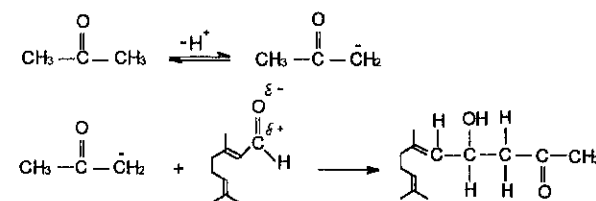


Figura 1- Condensação aldólica de citral com acetona a 398 K e 3 atm.

A 398 K, a condensação aldólica do citral com acetona apresentou como produtos principais os isômeros da pseudoionona, tendo sido também observada a formação de produtos de condensação superior resultantes da reação entre a pseudoionona e uma molécula de acetona. As análises por espectroscopia de massas acoplada a cromatografia gasosa confirmaram como principais produtos da reação os citados acima, mas mostraram também a presença dos compostos encontrados no citral usado como reagente, assim como de produtos da autocondensação da acetona, tais como a diacetona álcool e o ácido acético em baixas concentrações. Também foi identificada a formação da 3-hexen-2-ona, que pode ser produto da isomerização do óxido de mesitila ou de seu isômero, os quais embora não tenham sido detectados na amostra analisada, poderiam ter sido formados a partir da diacetona álcool. Estes produtos, embora numerosos, apresentavam, individualmente, concentrações muito baixas, o que os torna de pouco interesse neste estudo.

As seletividades (definidas como a fração mássica de cada componente dividida pela fração mássica de citral reagido) obtidas para os principais produtos da reação (pseudoiononas e produtos de condensação superior) são comparadas na Figura 2 a isoconversão de 98%.

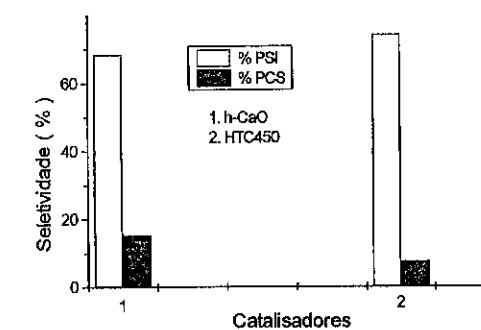


Figura 2 - Seletividade aos produtos principais da condensação aldólica do citral com acetona a 398 K e 3 atm.

Quando a HTC450 foi empregada, a seletividade às pseudoiononas (PSI) foi superior a 70%, enquanto que o produto de condensação superior (PCS) formou-se com uma seletividade inferior a 10%. O emprego do CaO como catalisador praticamente não afetou a seletividade às pseudoiononas, mas aumentou a seletividade ao produto de condensação superior (PCS) até quase 15%.

O efeito da temperatura e do tempo de reação sobre a condensação aldólica do citral com acetona foi avaliado para a reação catalisada por CaO. Os resultados da atividade em função do tempo e da temperatura são mostrados na Figura 3 e aqueles do rendimento aos produtos de condensação são apresentados na Figura 4; ambas mostram que a conversão e o rendimento às pseudoiononas (PSI) aumentaram com o incremento do tempo e da temperatura de reação.

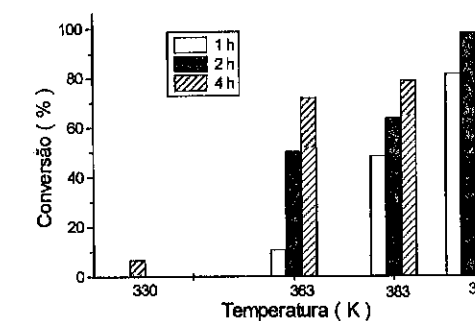


Figura 3 - Efeito da temperatura e do tempo de reação na atividade catalítica do h-CaO para a condensação de citral com acetona.

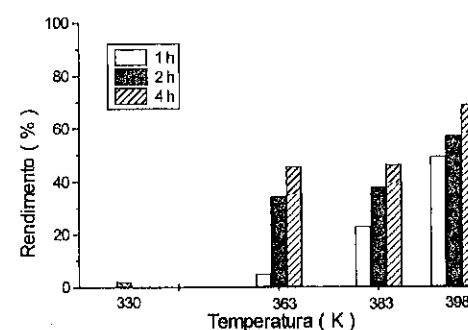


Figura 4 - Efeito da temperatura e do tempo de reação no rendimento das pseudoiononas usando h-CaO como catalisador. (rendimento = conversão de citral x seletividade)

CONCLUSÕES

A condensação aldólica de citral com acetona foi estudada sobre catalisadores sólidos básicos. Os melhores resultados foram obtidos empregando h-CaO e HTC450. A 398 K e 3 atm a conversão do citral atingiu 98% e a seletividade as pseudoiononas em ambos casos foi superior ao 70 %, fazendo com que o rendimento nos produtos de interesse suplantasse aqueles reportados na literatura para a reação em meio homogêneo^{1,2}.

O efeito da temperatura e do tempo de reação quando o CaO foi usado como catalisador mostrou um aumento na conversão e no rendimento do produto com o aumento da temperatura e do tempo de reação.

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas permitiram identificar os produtos formados na reação de condensação aldólica do citral com acetona. Estes resultados estão de acordo com a rota reacional da reação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof Renato Sprung da FEQ/UNICAMP pelo fornecimento da amostra de hidrotalcita.

REFERÊNCIAS

- 1.- Noda, C. et al., Rev. Ciencia y Técnica, IV, 1986.
- 2.- Noda, C. et al., Rev. Cubana de Química, 1987.
- 3.- Brockhaus ABC Chemie, 1980.
- 4.- Andrade, R.C.S., Tese M.Sc., FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, 1997.
- 5.- Noda, C., Tese M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Hidroisomerização de Etilbenzeno sobre Catalisadores Bifuncionais à Base de Mordenitas Contendo Diferentes Teores de Platina

- Lindoval D. Fernandes^{1,2}
- Avelino Corma³
- Agustín Martínez¹
- Eduardo Falabella S. Aguiar^{4,5}
- José Luiz F. Monteiro¹

RESUMO

Uma amostra de Na-mordenita comercial sofreu troca iônica com HCl. A amostra trocada foi submetida sequencialmente a tratamentos hidrotérmicos a 823, 873 e 923 K, cada um deles seguido por uma lixiviação ácida da alumina extra-rede formada. Desta forma, seis amostras de mordenita, apresentando diferentes composições de rede e extra-rede, foram preparadas. Estas amostras foram utilizadas no preparo de catalisadores bifuncionais, pela sua mistura física com Pt/Al₂O₃ em diferentes proporções, gerando amostras contendo teores variados de platina, que foram testados na reação de hidroisomerização de etilbenzeno.

Foi observado um aumento de seletividade para xilenos à medida que o teor de platina era aumentado, até que um patamar era atingido a aproximadamente 0,5% de platina. Assim como a seletividade, a atividade global também aumentava com o aumento do teor de platina, sendo que este efeito era mais pronunciado nas amostras apresentando um nível de mesoporosidade mais baixo. Na amostra mais dealuminizada, com alto nível de mesoporosidade, não foi observada alteração na atividade com o aumento do teor de platina.

ABSTRACT

A commercial Na-mordenite sample was ion exchanged with HCl. The exchanged sample was sequentially submitted to hydrothermal treatments at 823, 873 and 923 K, each one followed by an acid leaching of the extraframework alumina (EFAL) generated. So, six mordenite samples, presenting different framework and extraframework composition, were prepared. These samples were used to prepare bifunctional catalysts, by its mixture with Pt/Al₂O₃ in different proportions, generating samples which presented distinct platinum contents, which were tested in the hydroisomerization of ethylbenzene reaction.

An increase in xylene selectivity was observed as the platinum content was raised until a plateau was reached at about 0.5% platinum. Like the selectivity, the global activity also increased with the platinum content. This effect was more pronounced in the samples which presented lower mesoporosity level. The more dealuminated sample, which presented a high mesoporosity level, did not show any change in its activity with the increase of the platinum content.

¹ NUCAT - Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

² DTQ/IT/UFRJ

³ Instituto de Tecnologia Química - ITQ/CSIC - UPV.

⁴ CENPES/PETROBRÁS, Divisão de Catalisadores

⁵ Escola de Química - UFRJ.

1. INTRODUÇÃO

A isomerização da fração C_8 aromáticos é um processo de grande importância na indústria petroquímica, devido sobretudo à demanda de p-xileno como matéria-prima na fabricação de poliésteres¹. Esta fração é normalmente originária da reforma catalítica de nafta e é formada pela mistura de 10 a 60% de etilbenzeno e mais os xilenos em composição próxima à do equilíbrio termodinâmico (relação entre os isômeros p:m:o \approx 1:2:1). Normalmente o p-xileno é separado desta mistura através de cristalização ou pela utilização de peneiras moleculares, uma vez que estes quatro isômeros apresentam pontos de ebulição muito próximos para que sua separação por destilação fracionada seja viável. Esta mistura, empobrecida em p-xileno é, então, isomerizada, resultando novamente na mistura em equilíbrio. Para evitar o acúmulo de etilbenzeno no processo, é necessária a utilização de catalisadores que o convertam, quer por isomerização a xilenos, quer por desalquilação/transalquilação a produtos facilmente separáveis da fração C_8 .

A isomerização do etilbenzeno se processa através de um mecanismo distinto da conversão dos xilenos. Enquanto os últimos são isomerizados por catalisadores ácidos, o primeiro somente é isomerizado em presença de catalisadores bifuncionais (ácido + metal) através de um mecanismo envolvendo a participação de intermediários hidrogenados^{2,3,4,5}. Existe uma tendência à utilização de catalisadores do tipo bifuncional em presença de hidrogênio pois, além da possibilidade da conversão do etilbenzeno, estes são mais estáveis à desativação por coque.

Dentre os catalisadores bifuncionais utilizados para a isomerização da fração C_8 aromáticos se destacam aqueles à base de mordenitas e de ZSM-5. Os últimos são muito ativos para a isomerização dos xilenos, além de apresentarem seletividade de forma ao p-xileno. No entanto, estes convertem o etilbenzeno por desalquilação e não por hidroisomerização, não permitindo, desta forma, o ganho em xilenos a partir deste composto. Recentemente, Brown & Huang⁶ desenvolveram um catalisador à base de ZSM-5 apresentando ganho em xilenos pela hidroisomerização do etilbenzeno. Neste catalisador, a seletividade à desalquilação foi reduzida pela utilização de zeólitas com SAR elevada e, portanto, apresentando acidez reduzida. Os catalisadores à base de mordenita, apesar de normalmente não apresentarem seletividade de forma apreciável para a reação em questão, permitem a conversão do etilbenzeno em xilenos. Nos trabalhos em que foram utilizadas mordenitas, no entanto, observaram-se baixos rendimentos em xilenos^{7,8}.

O objetivo deste trabalho foi a continuação do estudo de catalisadores à base de zeólitas para hidroisomerização de etilbenzeno⁹. Neste, catalisadores bifuncionais foram preparados pela mistura de mordenitas obtidas por tratamentos pós-síntese, apresentando diferentes composições de rede e extra-rede, com Pt/Al_2O_3 de forma a resultar em diferentes teores globais de platina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Como amostra de partida foi utilizada uma Na-mordenita comercial (VALFOR CP500-11) fornecida pela PQ Corporation, recebida na forma de pó (<65 mesh). A amostra apresentava relação molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR) igual a 10,7 medida por fluorescência de raios X.

2.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostra de NaM foi submetida a troca iônica com HCl 0,5 M, relação H^+/Na^+ igual a 2, a temperatura ambiente por 60 minutos. Desta troca resultou uma amostra de H-mordenita (HM000), cujo teor de Na_2O era igual a 0,6%.

Esta amostra (HM000) foi submetida a uma sequência de três tratamentos hidrotérmicos e ácidos. A amostra resultante de um dado tratamento era submetida a uma lixiviação ácida antes do tratamento hidrotérmico seguinte. Os tratamentos hidrotérmicos foram efetuados em um forno tubular sob fluxo de 20 g/h de vapor a 100%, com uma duração de duas horas, a 823 K (1ª etapa), gerando a amostra HM201; a 873 K (2ª etapa) e a 923 K (3ª etapa). Os tratamentos ácidos foram realizados com HCl 4,0M, sob refluxo, por duas horas, gerando as amostras HM211 e HM213. Além destes tratamentos, a amostra HM000 também foi submetida a um

tratamento com HCl 0,5 M, sob refluxo, por um período de três horas, gerando a amostra HM010.

A amostra de Pt/Al_2O_3 (0,6% de platina) foi obtida pela impregnação de uma $\gamma-Al_2O_3$ da Merck com uma solução de H_2PtCl_6 em HCl 0,2 M. A suspensão resultante foi seca em rotavapor e calcinada em ar a 773 K por três horas. A amostra impregnada apresentou área BET igual a 118 m²/g, área de mesoporos (BJH) igual a 153 m²/g, diâmetro médio dos poros de 55 Å e área metálica igual a 1,2 m²/g (dispersão igual a 79%). Esta amostra foi utilizada para o preparo dos catalisadores bifuncionais pela sua mistura física com a zeólita variando-se a proporção zeólita: Pt/Al_2O_3 de forma a resultar no teor global desejado de platina. Além desta amostra, também foi preparada uma outra contendo 2% de platina, utilizando o mesmo procedimento descrito acima, que foi utilizada no preparo dos catalisadores apresentando 1,0% de platina. Na denominação destes catalisadores bifuncionais foi incorporado o teor de platina ao nome original da zeólita. Assim, a amostra HM000(0,45%), corresponde ao catalisador formado pela mistura física da amostra HM000 com Pt/Al_2O_3 , apresentando um teor global de platina de 0,45%.

2.2 CARACTERIZAÇÃO

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro PW1407 da Phillips.

Nas análises de difração de raios X foi utilizado um difratômetro Phillips PW1729, com radiação CuK_{α} a 40 kV e 40 mA, a varredura sendo feita a 0,1°(2 θ)/s. As cristalinidades foram medidas em relação à amostra NaM, pela soma das áreas dos picos na faixa $2\theta = 5-31,5^\circ$.

Os espectros no infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro no infravermelho NICOLET, modelo 710 FT. A amostra era pré-tratada a 673 K por oito horas sob vácuo e a adsorção de piridina foi feita a 423 K, sendo que o excesso era retirado a vácuo mediante aquecimentos consecutivos a 523, 623 e 673 K, cada um deles seguido pela aquisição do espectro.

Utilizou-se o aparelho ASAP 2400 da Micromeritics para obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e determinação da área superficial e porosidade.

Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al foram adquiridos no espectrômetro VXR-300 FT-NMR da Varian, operando a 7,05 T e equipado com sonda VARIAN CP-MAS.

2.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

As amostras de catalisadores, formadas pela mistura da zeólita com Pt/Al_2O_3 , de forma a resultar no teor desejado de platina, eram peletizadas e moídas gerando partículas de diâmetro na faixa de 0,59-0,84 mm. Antes da reação, o catalisador era submetido a uma calcinação a 773 K, sob fluxo de nitrogênio e uma redução a 723 K, sob fluxo de hidrogênio. Para reação era utilizado um reator tubular, operado a 15 bar de pressão total, relação H_2 /etilbenzeno igual a 5,0 (mol/mol), WHSV (calculada com base na massa de zeólita) na faixa de 5-100 h⁻¹ e temperatura de 693 K. Os produtos eram analisados em linha por um cromatografo a gás equipado com uma coluna capilar CP-WAX de 60 m de comprimento e um detector de ionização de chama. Como os catalisadores se mostraram bastante estáveis, os dados experimentais eram obtidos em estado estacionário após as quatro horas iniciais de reação, com a amostragem sendo feita a cada 30 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas, determinadas por fluorescência de raios X, RMN de ^{29}Si e ^{27}Al e XPS, e a cristalinidade, determinada por difração de raios X, das amostras de mordenita, assim como uma breve descrição dos tratamentos para sua preparação.

Nesta tabela observa-se que os valores de SAR de rede da amostra HM201 por RMN de ^{29}Si foi maior que aquele por RMN de ^{27}Al . Isto indica a presença de espécies de ALER invisíveis ao RMN de ^{27}Al ¹⁰. As amostras lixiviadas (HM211 e HM213) apresentaram valores de SAR de rede determinados pelos dois métodos muito próximos, indicando a remoção preferencial destas espécies de ALER "invisíveis" por este tratamento. A análise por RMN no estado sólido mostrou que a lixiviação ácida conseguiu a remoção praticamente completa da ALER (comparar SAR de rede e global da amostra HM211) gerada no tratamento hidrotérmico; no entanto, também se observa a remoção de alumínio estrutural pelo ácido.

Pelas análises por XPS se observa que as amostras tratadas hidrotermicamente apresentaram uma maior concentração de alumínio em sua superfície externa, indicando a migração da ALER do interior do cristal, durante estes tratamentos. Quando estas amostras foram submetidas à lixiviação ácida, uma extração preferencial de alumínio localizado próximo à superfície externa pôde ser observada. Esta migração da ALER e a remoção preferencial de alumínio próximo à superfície externa foi relatada na literatura¹¹, sendo inclusive observada em outros trabalhos do nosso grupo^{12,13,14}.

Na tabela, observa-se que a cristalinidade foi mantida, mesmo nas amostras mais desaluminizadas. Ao contrário, pode-se observar um aumento do valor de cristalinidade com a

Tabela 1 - Tratamentos realizados e composição química das amostras de mordenita resultantes.

Amostra	Tratamentos	SAR				Cristalinidade (%)
		Química	RMN de ^{29}Si	RMN de ^{27}Al	XPS	
HM000	Troca iônica da amostra Na-Mordenita	12,5	13,2	15,7	26,7	99
HM201	Hidrotérmico a 823 K da amostra HM000	12,3	53,2	20,2	11,7	112
HM211	Ácido da amostra HM201 (HCl 4M)	69,3	79,4	73,7	82	121
HM213	3x(Hidrotérmico + Ácido) da amostra HM000	125,1	236	258	102	123
HM010	Ácido da amostra HM000	16,7	-	-	-	86

desaluminização, que deve ser devido ao aumento da homogeneidade das amostras pela retirada do alumínio estrutural. A menor cristalinidade da amostra HM010 se deve ao fato desta ter sido submetida a um tratamento ácido, que retirou alumínio da rede, deixando defeitos estruturais (sítios silanóis) que não foram "cicatrizados" por tratamentos térmicos. As amostras HM211 e HM213 também sofreram tratamentos ácidos, porém estas já haviam sofrido tratamentos hidrotérmicos que haviam retirado grande parte do alumínio de suas estruturas sem deixar grupos silanóis, que são condensados nestas condições. Assim, o tratamento ácido destas amostras teve como principal efeito a remoção do alumínio extra-rede.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da análise textural, determinada por adsorção de nitrogênio, e de acidez, determinada por espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina.

Nas isotermias de adsorção/dessorção de nitrogênio foi observado uma histerese, para pressões relativas superiores a 0,4, que aumentava com a desaluminização. Este fenômeno indica a formação progressiva de mesoporosidade com o aumento do grau de desaluminização da amostra. Esta observação pode ser confirmada na Tabela 2, onde nota-se que as amostras mais desaluminizadas apresentavam volumes de mesoporos maiores. Micrografias por microscopia

Tabela 2 - Análise textural e de acidez das amostras de mordenita.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume (cm ³ /g)		Espectroscopia no infravermelho - piridina (μmol/g)					
		Mesoporos	Microporos	Brønsted			Lewis		
				523 K	623 K	673 K	523 K	623 K	673 K
HM000	447	0,034	0,199	30,9	26,2	16,6	9,6	21,7	12,0
HM201	398	0,067	0,169	8,1	2,8	-	6,0	4,1	3,8
HM211	485	0,119	0,187	12,8	9,0	-	3,8	3,1	-
HM213	433	0,140	0,145	2,8	1,9	-	4,1	3,1	-
HM010	424	0,037	0,190	41,6	17,8	7,1	15,7	20,4	18,7

eletrônica de transmissão confirmaram estes dados ao mostrar o aparecimento de regiões claras, apresentando diâmetro da ordem de 50 Å, nas amostras mais desaluminizadas¹⁵.

Observa-se que o volume de microporos da amostra mais desaluminizada corresponde a aproximadamente 75% do valor inicial, indicando que não houve uma queda acentuada da cristalinidade. Esta redução do volume microporoso provavelmente está associada a depósitos de algum material amorfo no interior dos poros da zeólita. Este material amorfo deve ter sido proveniente das partes da estrutura zeolítica que sofreram colapso parcial e deram origem aos mesoporos. Nota-se que a amostra HM010 apresentou um volume de microporos quase igual ao da amostra HM000. Isto indica que esta amostra apresenta-se com boa cristalinidade, apesar do menor valor desta na difração de raios X.

Estes resultados concordam com os observados em um trabalho anterior do nosso grupo sobre desaluminização de zeólitas¹⁴. Nesse trabalho foi feita uma discussão mais detalhada sobre a influência da desaluminização sobre as propriedades físico-químicas e texturais da mordenita.

Foi observado que, ao se adsorver piridina sobre a amostra HM000, a banda a aproximadamente 3610 cm⁻¹ (OH ácido) sofre redução apenas parcial da intensidade, indicando a presença de sítios ácidos inacessíveis a esta molécula. O fato da estrutura da mordenita teoricamente não apresentar cavidades cuja abertura sejam inferiores ao diâmetro cinético da piridina, sugere que esta inacessibilidade pode ser o resultado de falhas na estrutura ("stacking faults") que reduziram o diâmetro efetivo dos canais principais desta zeólita. Isto explica o valor relativamente baixo para o número de sítios ácidos de Brønsted, determinado por espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina, da amostra HM000. A amostra HM000 apresentou um teor de alumínio estrutural cinco vezes maior que a amostra HM211. Contudo, sua acidez foi apenas um pouco mais que duas vezes superior à da amostra HM211. Na amostra HM211, a presença de um sistema mesoporoso conectando os canais principais deve ter tornado todos os sítios ácidos acessíveis à adsorção de piridina.

A amostra HM201 apresentou baixa acidez, tanto de Brønsted quanto de Lewis, indicando que a ALER deve ter bloqueado o acesso da piridina aos sítios ácidos. O tratamento ácido da amostra HM000, gerando a amostra HM010, provocou um aumento da quantidade de sítios de Brønsted acessíveis para a adsorção de piridina. No entanto, a observação do espectro após a adsorção desta base ainda indicou a existência de sítios inacessíveis. A amostra mais desaluminizada (HM213) apresentou uma baixa acidez devido ao seu pequeno teor de alumínio estrutural.

3.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Inicialmente foram feitos testes utilizando as amostras de zeólita e de Pt/Al₂O₃ puras. Sobre as zeólitas eram obtidos principalmente produtos de desproporcionamento e de desalquilação, e apenas traços de produtos de isomerização (seletividade de 0,2% em xilenos). Além disto, o catalisador se desativava rapidamente devido à formação de coque.

O catalisador formado unicamente por Pt/Al₂O₃ produzia principalmente naftênicos C₈ e somente traços de outros produtos quando a reação era realizada a 653 K. A 693 K também eram produzidos, em pequenas quantidades, produtos de craqueamento (ou hidrogenólise), benzeno e tolueno.

Tabela 3 - Conversão e seletividade para os catalisadores à base de mordenita com diferentes teores de platina. Conversão é dada para $WHSV = 10 \text{ h}^{-1}$ e temperatura de 693 K; seletividades são dadas a isoconversão (aproximadamente 60%).

Amostra	Conversão	Seletividade a isoconversão (%molar)					
		Xilenos	Leves	Naftênicos	Benzeno	Tolueno	DEB
HM000(0,15%Pt)	26,6	28,2	2,8	21,3	14,5	4,2	19,0
HM000(0,30%Pt)	37,1	36,5	22,9	14,2	17,2	3,9	3,3
HM000(0,45%Pt)	76,9	44,8	9,7	36,5	2,6	1,4	3,3
HM211(0,30%Pt)	89,4	2,2	39,1	2,7	40,2	7,5	3,7
HM211(0,45%Pt)	92,6	9,3	35,2	22,2	22,2	2,9	5,2
HM211(1,0%Pt)	96,7	4,3	48,2	13,7	21,8	6,1	2,2
HM010(0,30%Pt)	47,7	27,2	28,4	27,4	9,3	3,1	2,6
HM010(0,45%Pt)	77,4	42,3	10,6	28,6	4,4	1,4	1,6
HM010(0,52%Pt)	72,2	39,1	6,4	45,6	3,0	3,0	1,4
HM010(1,0%Pt)	67,9	41,2	15,8	29,1	6,5	2,9	2,8
Pt/Al ₂ O ₃ (0,6%)	20,7	1,2	8,3	69,4	7,5	13,1	0,0

* a conversão e as seletividades desta amostra são dadas a $WHSV = 2,5 \text{ h}^{-1}$.

Nos catalisadores bifuncionais formados pela mistura da zeólita com Pt/Al₂O₃ foi observada a formação de produtos de isomerização (xilenos), além daqueles originários das reações secundárias. Foi observado, também, que todos estes catalisadores se mostraram estáveis, não sendo observada qualquer alteração tanto da atividade quanto da seletividade ao longo das corridas. No entanto, as amostras, após a realização dos testes catalíticos, se mostraram acidentadas, indicando a ocorrência de algum depósito de coque.

Na Tabela 3 são dadas as conversões a uma velocidade espacial constante e as seletividades a isoconversão (aproximadamente 60%) obtidas com os catalisadores à base de mordenita apresentando diferentes teores de platina.

Observa-se, para teores de platina menores que 0,45%, um aumento da atividade total e da seletividade para xilenos à medida em que se aumentou o teor de platina no catalisador. Para teores de platina superiores ao mencionado acima, nota-se uma ligeira queda, tanto da atividade total quanto da seletividade para xilenos. Nota-se que, para os teores mais altos de platina, a formação de benzeno e dietilbenzeno por desproporcionamento era desfavorecida.

Na Tabela 4 é feita a comparação dos catalisadores à base de mordenitas contendo 0,30% de platina com aqueles contendo 0,45%.

A amostra HM211 mostrou ser a mais ativa para a conversão do etilbenzeno, tanto para os catalisadores contendo 0,30% de platina quanto para aqueles contendo 0,45%, apesar da amostra HM000 apresentar maior acidez. Isto indica que outros fatores, além da acidez, devem estar influenciando na determinação da atividade destes catalisadores. Um possível fator seria a presença de restrições difusivas no interior dos poros das amostras apresentando baixo nível de mesoporosidade. Os valores de área e volume de mesoporos da amostra HM000 são baixos (ver Tabela 2). Isto, aliado ao fato da mordenita apresentar um sistema de microporos monodimensional, sugere que a amostra HM000 deve possuir altas restrições à difusão das moléculas reagentes, que poderia explicar o fato desta amostra ter apresentado uma atividade baixa para sua acidez. Na análise da acidez por espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina já se havia evidenciado a existência de sítios ácidos inacessíveis à esta molécula. Assim, a reação, sendo um fenômeno dinâmico, irá ser influenciada mais fortemente que a adsorção de piridina, realizada em condições de equilíbrio. A amostra HM211 devido, provavelmente, aos mesoporos conectando os canais principais, apresentava menores restrições à difusão, compensando sua menor acidez e resultando em uma maior atividade.

Tabela 4 - Conversão e seletividade para os catalisadores à base de mordenita. A conversão é dada para $WHSV = 10 \text{ h}^{-1}$ e temperatura de 693 K; as seletividades são dadas a isoconversão (aproximadamente 60%).

Amostra	Conversão	Seletividade a isoconversão (%molar)					
		Xilenos	Leves	Naftênicos	Benzeno	Tolueno	DEB
HM000(0,30%Pt)	37,1	36,5	22,9	14,2	17,2	3,9	3,3
HM201(0,30%Pt)	32,4	24,9	23,0	8,4	25,3	6,2	7,0
HM211(0,30%Pt)	89,4	2,2	39,1	2,7	40,2	7,5	3,7
HM213(0,30%Pt)	59,8	11,3	39,7	7,7	35,3	3,5	3,1
HM010(0,30%Pt)	47,7	27,2	28,4	27,4	9,3	3,1	2,6
HM000(0,45%Pt)	76,9	44,8	9,7	36,5	2,6	1,4	3,3
HM201(0,45%Pt)	55,0	41,8	4,7	42,0	4,1	4,5	1,4
HM211(0,45%Pt)	92,6	9,3	35,2	22,2	22,2	2,9	5,2
HM213(0,45%Pt)	56,7	42,7	3,3	39,9	2,3	4,3	4,7
HM010(0,45%Pt)	77,4	42,3	10,6	28,6	4,4	1,4	1,6

Quanto à seletividade em xilenos, as amostras HM000 e HM010 foram as que apresentaram as melhores performances. A amostra HM211, embora mais ativa, possuía um rendimento em xilenos muito baixo, produzindo principalmente produtos leves e benzeno.

Comparando-se as amostras HM211, HM000 e HM010, observa-se que a primeira é mais ativa porque promove a desalquilação e o desproporcionamento, enquanto as outras são mais ativas quanto à isomerização. Isto sugere que nas amostras que apresentaram restrições difusivas (indicadas por infravermelho com adsorção de piridina), a reação ocorria próximo à superfície externa da zeólita, aumentando, assim, a interação com a platina vizinha.

Comparando-se os catalisadores contendo 0,30% de platina com aqueles contendo 0,45%, observa-se um aumento da atividade e da seletividade em xilenos para o maior teor de platina. Na amostra HM213 observa-se que a atividade não se alterou com o teor de platina, mas a seletividade a xilenos aumentou aproximadamente três vezes, chegando aos níveis das amostras HM000 e HM010.

Observa-se, também, que a diferença de atividade da amostra HM000 em relação às outras mais desaluminizadas torna-se menor para os catalisadores contendo 0,45% de platina. Nos catalisadores contendo 0,3% de platina, a amostra HM000 era menos ativa que a amostra HM010, enquanto para aqueles com 0,45% ambas apresentaram atividades praticamente iguais. A amostra HM213 se mostrou mais ativa que a amostra HM000, nos catalisadores contendo 0,30% de platina. Entretanto, comparando-se os catalisadores contendo 0,45% de platina, observa-se um comportamento oposto, ou seja, a HM000 foi mais ativa que a HM213. Uma possível explicação para isto pode ser a formação de coque nos primeiros minutos de reação. Nos catalisadores contendo 0,45% de platina, a formação de coque deve ter sido suprimida mais fortemente que naqueles com 0,30%; desta forma, explica-se a maior atividade dos primeiros. Como a amostra HM000 apresentava um nível de mesoporosidade menor, esta formação de coque terá maior influência sobre esta amostra em relação às demais. De fato, observa-se que, para aquelas amostras com maior quantidade de mesoporos (HM213 e HM211), que seriam menos sensíveis à presença de coque, a atividade sofreu pouca influência ao passar de catalisadores com 0,3% para 0,45% de platina.

4. CONCLUSÃO

A utilização de catalisadores à base de mordenita contendo diferentes teores de platina permitiu associar as propriedades catalíticas destes a vários fatores. Além da acidez da zeólita, esta reação foi influenciada pela difusão das moléculas reagentes no interior dos poros da zeólita, tanto que amostras com baixas limitações difusivas, devido à presença de mesoporosidade, se mostraram mais ativas que amostras com maior acidez, mas apresentando menor grau de mesoporosidade.

O teor de platina influenciou na seletividade a xilenos, por permitir a formação dos intermediários hidrogenados (naftênicos) da hidroisomerização do etilbenzeno, e na produção de coque, por hidrogenar seus precursores.

5. AGRADECIMENTOS

Um dos autores (LDF) agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Y.S. Hsu, T.Y. Lee & H.C. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(6):942-947, (1988).
2. K.H. Röbschläger, & E.G. Christoffel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 18:347-352, (1979).
3. N.S. Gnep, & M. Guisnet, *Bull. Soc. Chim. de France*, 5-6:429-434 (1977).
4. N.S. Gnep & M. Guisnet, *Bull. Soc. Chim. France*, 5-6:435-440, (1977).
5. K.H. Röbschläger & E.G. Christoffel, *Can. J. Chem. Eng.*, 58:517-520, (1980).
6. L.M. Brown & T.J. Huang, US Pat 5028573, (1991).
7. J.M. Silva, M.F. Ribeiro, F. Ramôa Ribeiro, E. Benazzi & M. Guisnet, *Appl. Catalysis*, 125:15-27, (1995).
8. M.F. Ribeiro, F. Lemos, F.R. Ribeiro, Ch. Marcilly, Ch. Travers & R. Raatz, *Proc. Div. Petroleum Chemistry*, Inc., American Chemistry Society, New York City Meeting, p872-877, (1991).
9. L.D. Fernandes, A. Corma, A. Martinez, E.F. Sousa-Aguiar, & J.L.F. Monteiro, Anais do XV Simpósio Iberoamericano de Catálise, Volume I, 311, Cordoba/Argentina (1996).
10. P. Bodart, J.B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica & P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, 90, 5183 (1986).
11. J. Scherzer, in: "Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity", Whyte Jr, T.E., Dalla Betta, R.A. Derouane, E.G. & Baker, R.T.K. (Eds), ACS Symp. Ser. 248, p157-200, (1984).
12. P.E. Bartl, Tese M.Sc., PEQ/COPPE - UFRJ, (1990).
13. L.D. Fernandes, Tese M.Sc., PEQ/COPPE - UFRJ, (1992).
14. L.D. Fernandes, J.L.F. Monteiro, P.E. Bartl, J. Gusmão, S.C. Menezes & M.J.B. Cardoso, *Zeolites*, 14, 533, (1994).
15. L.D. Fernandes, Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, (1996).

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Estudo da Troca Dinâmica em Zeólita Natural

Maria Angélica Simões Dorneilas de Barros¹
 Fabiano Volpato Alves²
 Sandro Afonso Pedroza²
 Nádia Regina Camargo Fernandes Machado³

RESUMO

As zeólitas naturais, mesmo contendo impurezas, possuem uma alta capacidade de troca catiônica e podem ser utilizadas para a retirada de Cr^{+3} de solução. Quando o cátion de interesse é facilmente aceito pela zeólita, a troca ocorre sem muita influência dos parâmetros operacionais utilizados no leito. O íon Cr^{+3} , muito embora possua uma alta carga e um tamanho pequeno (0,64 Å), tem a tendência de se hidratar (raio hidratado = 4,61 Å). Assim sendo, a preferência da zeólita por este cátion torna-se reduzida por problemas estéricos. À medida que o ensaio se realiza, a zeólita é rapidamente saturada mostrando que os parâmetros operacionais têm grande importância na retenção de cromo. Neste trabalho, uma zeólita natural contendo clinoptilolita e mordenita foi pré-tratada na forma sódica e utilizada em ciclos sucessivos de troca e regeneração. Foram analisadas diferentes vazões de efluente e massa de mineral. Observa-se uma rápida tendência de saturação muito embora este fenômeno ocorra mais lentamente quando se utilizam baixas vazões e massas maiores. As regenerações não foram capazes de retirar todo o Cr^{+3} trocado na etapa anterior mas provavelmente completam o pré-tratamento.

ABSTRACT

Natural zeolites, even containing impurities, have a high ion-exchange capacity. This property has been used to study Cr^{+3} removal from solution. When the cation of interest is easily accepted by the zeolite, the ion-exchange is not so much influenced by the fixed bed parameters. The Cr^{+3} ion, in spite of having a high charge and a small size (0,64 Å), has a tendency to undergo hydration itself (hydrated radii = 4,61 Å). In this way, the preference of the zeolite for this cation may be reduced due to steric problems. When the runs are carried out, the zeolite is quickly saturated, proving that the fixed bed parameters have a very strong importance to retain Cr^{+3} ions. In this work, a sodium pretreated natural zeolite (clinoptilolite and mordenite) passed through successive ion-exchange runs and regeneration. One analysed different effluent flows and mineral masses. One can observe a high saturation tendency although it occurs in slower rates when low flows and heavier masses are used. The regeneration runs were not able to take all the Cr^{+3} ions exchanged before but probably complete pretreatment.

¹ Prof. Assistente DEQ/UEM

² Aluno de Iniciação Científica DEQ/UEM

³ Prof. Adjunto PEQ/DEQ/UEM

INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais ricos em cromo tem causado grande preocupação ambiental. Particularmente em indústrias de curtimento, o efluente é tratado por precipitação por uma base. No entanto, o sobrenadante ainda é considerado grande fonte poluidora. Daí o porquê de se estudar tratamentos adicionais tais como a troca iônica com zeólitas. Deve-se portanto, compreender melhor o mecanismo de troca, inicialmente, em soluções artificiais.

As zeólitas são sólidos microporosos e cristalinos que contêm cavidades de dimensões moleculares (3 a 10 Å), normalmente chamadas de peneiras moleculares. Estes minerais são compostos de átomos de silício e alumínio, interligados por 2 átomos de oxigênio. O alumínio, por ser trivalente, apresenta-se nesta estrutura com carga -1, a qual deve ser neutralizada. Os íons que possuem tal função são chamados de "cátions de compensação" e podem ser trocados. A troca iônica é favorecida com o aumento da concentração de alumínio na rede e temperatura. As zeólitas naturais possuem vários tipos de cátions de compensação. Segundo vários autores^(1, 4, 5, 6), quanto mais homo-iônico for o mineral, maior será sua capacidade de troca catiônica (CTC). Nestas literaturas, o cátion mais citado é o Na^+ . Assim sendo, foi realizado o pré-tratamento da zeólita. Com relação à solução pode-se dizer que a natureza das espécies catiônicas bem como o solvente empregado também influenciam na troca já que cátions de elevada carga são preferidos desde que tenham tamanhos compatíveis com os canais microporosos da zeólita.

O estudo de intercâmbio catiônico por íons Cr^{+3} é particularmente interessante pois este cátion possui alta carga e um raio iônico bastante pequeno (0,64 Å). No entanto, tal cátion possui uma alta tendência de formar complexos, até mesmo em meio aquoso, e seu raio hidratado (4,61 Å) já é da ordem dos canais zeolíticos, podendo assim, ser rejeitado para a troca. Estudos anteriores^(1, 2, 3) mostram que a troca dos cátions de compensação da clinoptilolita de ocorrência natural por cromo só é bem aceita no início, com soluções bastante diluídas. Foram observadas isotermas do tipo "e"⁽¹¹⁾. Isto é, apenas os sítios de troca localizados nas aberturas dos poros recebem este cátion, favorecendo assim uma rápida saturação. Portanto, a otimização dos parâmetros de operação são de primordial importância para a melhor aceitação do Cr^{+3} . As regenerações também são importantes uma vez que preparam o mineral para uma nova corrida com cromo.

O conhecimento deste mecanismo de troca proporcionará as condições necessárias para a utilização da troca iônica como purificadora de efluentes industriais ricos neste metal pesado, por exemplo, os curtumes.

EXPERIMENTAL

O pré-tratamento da zeólita (clinoptilolita + mordenita - diâmetro de partícula maior que 80 mesh) seguiu o procedimento: porções de 10g foram agitadas com 5 volumes de leito de solução de NaCl - Synth (2N) por uma hora. Cada porção foi então filtrada em funil de Büchner, lavada com 50 ml de solução e 50 ml de água deionizada. O material foi seco a 373K também por uma hora. Este procedimento foi repetido 4 vezes e a zeólita foi novamente lavada com 100 ml de água deionizada (para evitar a presença de cristais de NaCl) e seca.

O mineral assim obtido foi submetido à troca numa coluna de leito fixo. Foram estudadas duas alturas de leito (1 e 2 g) e duas vazões (2,25 e 5ml/min) de solução 20

ppm de Cr^{+3} ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Reagen). A concentração de 20 ppm foi utilizada baseando-se na concentração média de saída de Cr^{+3} de efluentes tratados de indústrias de curtimento da região norte do Paraná.

A unidade de troca iônica, baseada no trabalho de Williford et al.⁽⁶⁾, consiste de um reservatório que contém a solução de cromo ou a solução para a regeneração, uma bomba peristáltica (Cole Parmer 75536-70, 6-600 rpm) que alimenta um reator cilíndrico de vidro (16x1 cm) com uma placa de vidro sinterizado na sua base, utilizado como leito fixo, o qual contém a zeólita.

Os ensaios de troca, baseados em Barros et al.⁽²⁾, tiveram duração de quatro horas seguidas de duas horas de lavagem com água deionizada. A mesma zeólita foi submetida à regeneração com NaCl - Synth (2N) a mesmas vazão e duração da corrida anterior, seguindo-se lavagem por duas horas e completando assim um ciclo.

Foram realizados 4 ciclos troca-regeneração com a vazão de 2,25 ml/min e massa de 1 grama de zeólita (grupo I), 2 ciclos com 5 ml/min e 1 grama (grupo II) e 1 ciclo com 2,25 ml/min e 2 gramas (grupo III). Tanto as amostras sólidas quanto líquidas foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica no aparelho Varian modelo SpectraAA- 10 PLUS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pré-tratamento:

A amostra recebida da Cianb-Importação e Comércio de Zeólitas LTDA foi analisada com relação aos principais cátions indicados para zeólitas naturais⁽¹¹⁾. A tabela 1 mostra, portanto, a porcentagem mássica normalizada dos cátions Na^+ , K^+ e Ca^{+2} além da SAR de amostras não pré-tratadas (ZNT) e pré-tratadas (ZT).

Tabela 1: SAR e % mássica dos principais cátions de compensação

	SAR	Na^+	Ca^{+2}	K^+
ZNT	12,2	36,7	46,0	17,3
ZT	10,9	61,6	23,1	15,4

A CTC, obtida como a concentração total de alumínio, foi de 397 meq/100g.

Verificou-se, experimentalmente, que a soma dos equivalentes dos cátions de compensação não é igual à quantidade de alumínio existente. Tal fato se deve ao caráter natural da zeólita, ou seja, tanto os cátions como o alumínio podem pertencer à zeólita e também às impurezas. Esta característica já havia sido detectada⁽⁶⁾.

Observa-se, pela tabela 1, que o pré-tratamento não conseguiu tornar a zeólita homo-iônica. Provavelmente este fato seja consequência do tamanho dos cátions, pois como descrito em literatura⁽⁶⁾, a troca depende da perda, de pelo menos em parte, da esfera de hidratação dos mesmos. Da mesma forma, para sair da zeólita, os cátions devem refazer tal esfera, dificultando o processo. Os resultados ainda mostram que aproximadamente 89% do potássio permaneceu na zeólita pré-tratada. Tal resultado demonstra que o material é mais seletivo ao potássio, concordando com os dados de literatura⁽¹⁰⁾. Os autores que indicam o pré-tratamento, afirmam que a SAR não se altera. Assim sendo, os valores de 12,2 e 10,9 indicam desvios experimentais de amostra natural.

Comportamento da zeólita em leito fixo:

Para a utilização do leito fixo como unidade de troca primeiramente realizou-se um

teste em branco para a verificação de uma possível adsorção de cromo pelo material constituinte da unidade. Observou-se que este fenômeno não ocorre em quantidades significativas.

As figuras que se seguem tem como abscissa o tempo adimensional (θ) obtido por:

$$\theta = \frac{t \cdot v}{V}, \text{ onde: } t = \text{tempo de corrida, } v = \text{vazão de fluido, } V = \text{volume, (densidade da zeólita no leito} = 0,93 \text{ g/ml)}$$

Observa-se, em relação ao grupo I - figura I-a, que a zeólita melhora o seu comportamento de troca à medida que os ciclos se repetem. Isto pode ser verificado através da diminuição dos patamares de concentração de cromo após a passagem pelo leito. Observa-se também uma tendência à saturação depois da corrida com cromo do terceiro ciclo. Com relação às regenerações (figura I-b), observa-se que o cromo é liberado logo nos primeiros instantes. A quantidade deste cátion que sai nestas etapas é variável, no entanto, bastante baixa, indicando um acúmulo do metal na zeólita. A análise da figura I nos leva à conclusão, portanto, que o cromo é pouco aceito pela zeólita. Porém, à medida que os ciclos troca-regeneração se sucedem, o mineral acaba por aceitar mais facilmente a troca e após um certo limite, tende a se saturar.

A figura II-a possui, basicamente, o mesmo comportamento da anterior. A troca do segundo ciclo tem tendência à saturação retardada, provavelmente pela ação da corrida de regeneração do primeiro ciclo. Com relação à troca de Cr^{+3} por íons Na^+ , figura II-b, observa-se, da mesma forma, que esta ocorre logo no início e que a quantidade trocada na segunda regeneração é menor que a primeira indicando também um acúmulo de cromo. A diferença entre as figuras I e II está na rápida tendência à saturação imposta por uma vazão maior. Enquanto que na figura I, a troca do primeiro ciclo praticamente atinge a saturação de forma suave, na figura II o patamar de saturação é atingido rapidamente com uma inclinação bem mais acentuada. Os valores expressos acima da concentração inicial figuram, neste caso, como desvios experimentais.

Finalmente, a figura III-a mostra um ciclo bem similar aos anteriores com uma inclinação positiva para captação de íons. A regeneração (figura III-b) também ocorre na forma de um pico liberando cromo logo no início. As curvas de ruptura mostradas nas figuras IV, V e VI mostram mais claramente o comportamento dos grupos I, II e III.

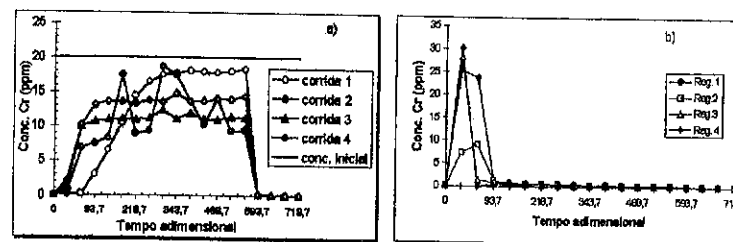


Figura I: corridas com cromo (a) e regeneração para grupo I (b)

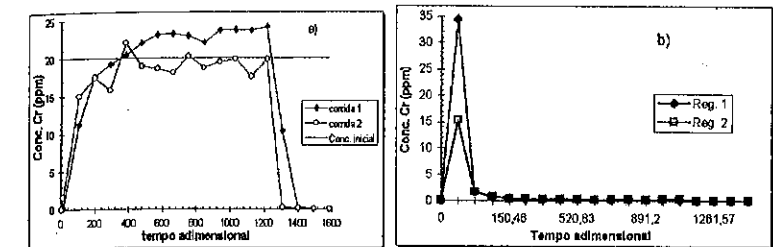


Figura II: corridas com cromo (a) e regeneração para o grupo II (b)

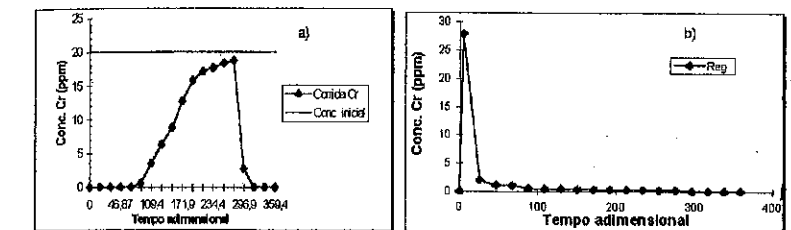


Figura III: corrida com cromo (a) e regeneração para o grupo III (b)

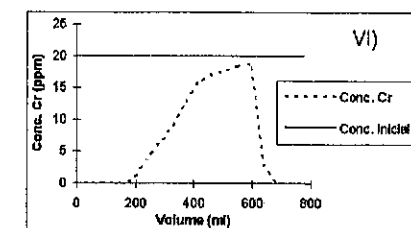
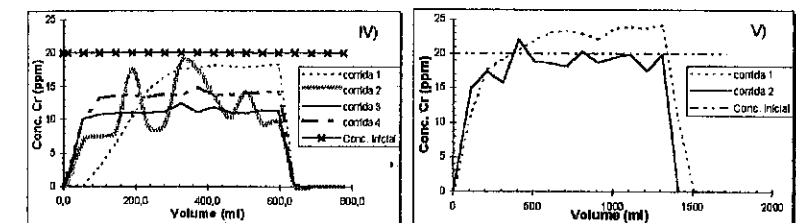


Figura IV: curvas de ruptura para o grupo I
V: curvas de ruptura para o grupo II
VI: curva de ruptura para o grupo III

A comparação do conjunto de dados obtidos dos grupos II e III concordam com o grupo I e indicam que as etapas de regeneração têm fundamental importância pois devem trocar outros cátions de compensação por Na^+ , melhorando o pré-tratamento. Segundo

Barros et al.⁽³⁾, os íons Cr^{+3} , devido ao seu tamanho hidratado, são preferencialmente trocados nas aberturas dos poros. No entanto, uma vez na zeólita, possuem grande dificuldade de saírem já que necessitam recompor sua esfera de hidratação, ou seja, as regenerações não são eficazes para sua retirada, favorecendo assim o acúmulo de cromo. A importância, portanto, destas corridas, está na troca de outros cátions de compensação por sódio. Observa-se, no entanto, que a zeólita prefere o íon Na^+ ao Cr^{+3} , pois o comportamento das corridas de regeneração é de um pico. Porém, apenas poucos íons Cr^{+3} são capazes de refazer suas esferas de hidratação e por isso são de difícil retirada.

Também foram verificadas as eficiências de regeneração (Er) de cada um dos ciclos troca-regeneração dos grupos I, II e III. As equações (I), (II) e (III) mostram como Er foi calculada.

$$m = A \cdot v \cdot \tau \cdot 10^{-6} \quad (\text{I})$$

onde: m = massa de cromo

A = área abaixo da curva (Conc. x θ) - todas as áreas foram calculadas pelo método numérico dos trapézios⁽¹²⁾

v = vazão (2,25 ml/min ou 5,0 ml/min)

τ = tempo de residência = Volume de zeólita/vazão (min)

O cálculo do acúmulo de cromo é expresso pela equação:

$$m_{\text{acum}}(i) = m_{\text{acum}}(i-1) + m_{\text{entra}}(i) - m_{\text{saí}}(i) - m_{\text{reg}}(i) \quad (\text{II})$$

onde: $m_{\text{acum}}(i)$ = massa de cromo acumulada na troca com cromo (i)

$m_{\text{entra}}(i)$ = massa de cromo que entra na unidade na troca com cromo (i)

$m_{\text{saí}}(i)$ = massa de cromo que sai da unidade na troca com cromo (i)

$m_{\text{reg}}(i)$ = massa de cromo que sai da unidade durante a regeneração (i)

A eficiência de regeneração (Er) é dada por:

$$\text{Er}(\%) = \frac{m_{\text{reg}}(i)}{m_{\text{acum}}(i-1) + m_{\text{entra}}(i) - m_{\text{saí}}(i)} \cdot 100 \quad (\text{III})$$

A tabela 2 mostra as massas de cromo retidas ou liberadas do mineral nos três grupos. Os resultados obtidos se encontram na figura VII.

Analisando a tabela 2 observa-se que o parâmetro $m_{\text{entra}} - m_{\text{saí}}$ expressa a tendência à saturação antes evidenciada pelas figuras I-a, II-a e III-a. Observa-se também que a regeneração se torna cada vez menos eficiente (à medida que as corridas vão sendo realizadas). No grupo I os ciclos 2, 3 e 4 mantiveram praticamente a mesma massa de regeneração. No entanto, as eficiências são bastante baixas já que o acúmulo é crescente.

As corridas de regeneração são muito influenciadas pela vazão do sistema. O aumento da vazão proporciona uma melhor regeneração e maior Er. Em relação à massa de zeólita, um aumento deste parâmetro proporciona maior acúmulo.

Em relação aos parâmetros analisados, vazão e massa de zeólita, observa-se que quando comparamos a massa acumulada do ciclo 2 dos grupos I e II, que o acúmulo do grupo II é muito menor, melhorando Er. Quando comparados o grupo III com I, observa-se que o aumento do leito proporciona um grande acúmulo de cromo, diminuindo Er. Este grupo consegue captar melhor o Cr^{+3} . No entanto, o aumento da massa de zeólita provavelmente provoca uma melhor acomodação deste íon, dificultando a regeneração e diminuindo assim Er.

Tabela 2: massas de cromo em cada uma das etapas (g) e eficiência de regeneração

Grupo	Ciclo	$m_{\text{entra}} - m_{\text{saí}}$	m_{reg}	m_{acum}	Er(%)
I	1	0,0051	0,0020	0,0031	39,1
	2	0,0077	0,0008	0,0106	7,5
	3	0,0072	0,0010	0,0162	5,9
	4	0,0079	0,0010	0,0231	4,0
II	1	0,0047	0,0023	0,0024	49,6
	2	0,0068	0,0013	0,0078	14,5
III	1	0,0226	0,0011	0,0215	5,0

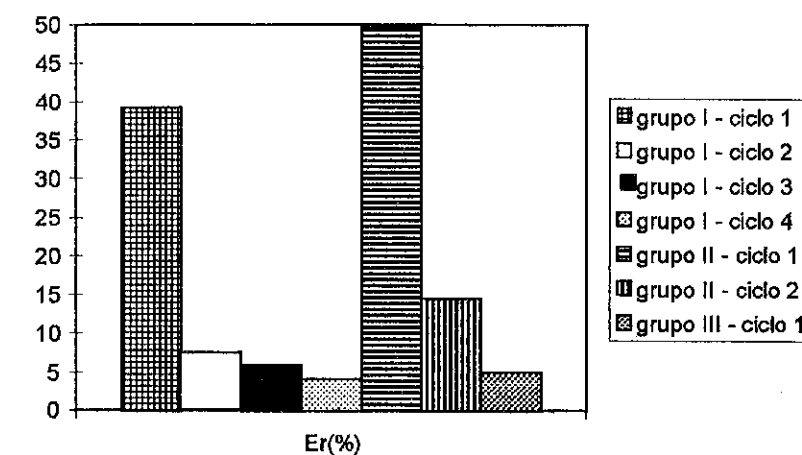


Figura VII: Eficiências de regeneração para os ciclos troca-regeneração

A figura VII demonstra em forma gráfica os dados de Er para os três grupos. Observa-se nitidamente que o grupo II possui uma alta eficiência de regeneração, maior do que a do grupo I. Tal diferença se deve basicamente às massas de acúmulo de cromo na zeólita. Provavelmente o aumento da vazão atua melhorando a troca sódio-cromo e vice-versa.

A análise das Er dos grupos I, II e III indica um acúmulo significativo de cromo, ou seja, estes dados confirmam as isotermas tipo "e" observadas por Barros et al.^(2,3), já que isotermas deste tipo indicam a formação de uma nova fase zeolítica, isto é, sítios de troca ocupados por cromo.

CONCLUSÕES

A zeólita natural, muito embora com uma alta SAR, proporciona uma capacidade de troca razoável quando pré-tratada com sódio.

As corridas de regeneração melhoram o pré-tratamento provavelmente trocando outros cátions de compensação por sódio. No entanto, a zeólita prefere este cátion ao Cr^{+3} , o que pode ser evidenciado pelo comportamento das regenerações.

Há uma tendência à saturação com íons Cr^{+3} , tendência esta que é retardada pela utilização de corridas de regeneração.

A presença de acúmulo de cromo na zeólita é significativa e interfere na eficiência de troca. O estudo em leito fixo está em total acordo com o mecanismo de troca proposto através das isotermas.

O grupo II, muito embora troque um pouco menos, regenera mais, sendo portanto, o melhor conjunto de parâmetros dentre os analisados.

O estudo da remoção de cromo através de troca iônica ainda se insere no contexto de pesquisa básica. A utilização de clinoptilolita de ocorrência natural para aplicação industrial depende muito do ajuste destes dados iniciais.

REFERÊNCIAS

1. M. A. S. D. Barros, F. V. Alves, N. R. C. F. Machado, E. F. Sousa-Aguiar, *Unimar*, 17 (3), 409-22, 1995.
2. M. A. S. D. Barros, *Dissertação de Mestrado*, PEQ/DEQ/UEM, 1996.
3. M. A. S. D. Barros, F. V. Alves, N. R. C. F. Machado, E. F. Sousa-Aguiar, I Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 1996.
4. M. Loizidou, K. J. Haralambous, A. Loukatos, D. Dimitrakopoulou, *J. Environ. Sci. Health*, A27(7), 1759-63, 1992.
5. M. J. Semmens, W. P. Martin, *Water Res.*, 22(5), 537-42, 1988.
6. C. Williford, W. R. Reynolds, M. Quiros, *Applied Clay Science*, 6, 277-91, 1992.
7. M. J. Murphy, R. Eichbaum, K. R. Sandren, D. E. Shanks, *Sep. Sci. and Tech.*, 25(13-15), 1555-69, 1990.
8. A. Haralambous, E. Maliou, M. Malamis, *Wat. Sci. Tech.*, 25(1), 91-4, 1991.
9. E. Czárán, Á. Mészáros-Kis, E. Domokos, J. Papp, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 8, 107-13, 1988.
10. M. W. Ackley, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2523-30, 1991.
11. D. W. Breck, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar- FL-USA, 1984.
12. M. R. Spiegel, 2ª ed., Coleção Schaum, Makron, McGraw Hill, São Paulo, 1992.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Desproporcionamento de Tolueno e Etilbenzeno sobre Zeólitas HZSM-48 e HMFI Seletividade a Compostos *para*-Alquilados

Marcelo S. Batista ¹

Efabiano A. R. Andrade ²

Ernesto A. Urquieta-González ³

RESUMO

Foram sintetizadas zeólitas KZSM-48 e NaMFI e sua forma ácida obtida por troca iônica com solução de ácido clorídrico 0,1 N. As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e EAA. A atividade catalítica e seletividade foram avaliadas através das reações de desproporcionamento do tolueno e etilbenzeno. Os resultados indicaram que a atividade e a *para*-seletividade foram função do tamanho dos cristais, conteúdo de alumínio e tamanho do grupo alquil substituinte. A maior desativação observada em zeólitas ZSM-48, em relação à zeólita MFI, foi atribuída, além dos fatores acima, às características do seu sistema poroso unidimensional.

ABSTRACT

KZSM-48 and NaMFI zeolites were synthesized and the acid form obtained by ionic exchange with HCl 0,1N. XRD, SEM and AAS were used for sample characterization. The activity and selectivity were evaluated by the toluene and ethylbenzene disproportionation. Were observed that the activity and the *para*-selectivity were function of the crystal size, the aluminum content and the size of the alquil group in the aromatic ring. The highest deactivation observed in ZSM-48 with respect to MFI was attributed to the unidimensional channels system of the ZSM-48, beside the factors mentioned above.

INTRODUÇÃO

Na indústria petroquímica os compostos aromáticos dialquilados são obtidos na reforma catalítica de hidrocarbonetos ou através de reações de desproporcionamento, isomerização ou alquilação de alquil-aromáticos¹. Entre estas últimas, o desproporcionamento de tolueno tem se convertido numa importante rota para a produção de xilenos e benzeno². Dentre os xilenos, os que apresentam maior interesse comercial são o *orto* e, principalmente, o *para*-xileno; estes são utilizados na produção de anidrido ftálico e ácido tereftálico, respectivamente, sendo os componentes principais na fabricação de resinas de poliéster. De grande importância, também, a reação de desproporcionamento do etilbenzeno, sobre diferentes zeólitas, tem sido realizada com a

¹ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFSCar

² - Curso de Engenharia Química - CCT - UFSCar

³ - Departamento de Engenharia Química - UFSCar

finalidade de obter seletivamente o *para*-dietilbenzeno, matéria prima para a produção dos monômeros *para*-etilestireno e *para*-divinilbenzeno.

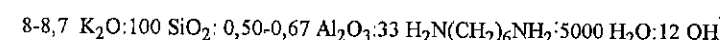
Na reação de desproporcionamento, as zeólitas de poros grandes apresentam a desvantagem de se desativarem rapidamente com o tempo; por outro lado, as de poros pequenos são pouco ativas, pois não permitem o acesso de moléculas aromáticas ao interior do sistema poroso. No entanto, a zeólita MFI, de poros médios e com alto teor de silício, tem apresentado uma alta seletividade para a obtenção de compostos *para*-alquilados e uma menor desativação com o tempo, sendo por estes motivos recomendada para catalisar essa reação. A zeólita MFI possui um sistema poroso, o qual está formado por dois sistemas de canais interconectados, um com abertura elíptica de $5.1 \times 5.7 \text{ \AA}$ e o outro com abertura circular de $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$, os que permitem a difusão tridimensional de reagentes e produtos³.

O desenvolvimento de outras estruturas zeolíticas de poros médios tem despertado o interesse para utilizá-las nas reações em questão, entre elas, a zeólita ZSM-48, descoberta pela Mobil em 1985, formada por um sistema de canais unidirecionais com diâmetro de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$, tem-se destacado por apresentar superior seletividade ao *para*-xileno nas reações de isomerização de *meta*-xileno e alquilação do tolueno com metanol^{5,6}.

Assim o presente trabalho teve por objetivo analisar o comportamento catalítico de zeólitas tipo HZSM-48 e HMFI. Se utilizaram as reações de desproporcionamento do tolueno e etilbenzeno, visando a obtenção seletiva do *para*-isômero. Na discussão foram levados em consideração a relação Si/Al, o tamanho dos cristais e as características de cada sistema poroso particular.

EXPERIMENTAL

A síntese da forma potássica da zeólita ZSM-48 foi realizada a temperatura de 180°C sob condições hidrotérmicas, empregando 1,6 diaminoxano como direcionador da estrutura. Prepararam-se misturas reacionais com relações Si/Al iguais a 100 (KZ48-A) e 75 (KZ48-B):



Para remoção do material orgânico ocluído no interior do sistema poroso, as amostras de zeólitas KZSM-48 obtidas, foram calcinadas a 620°C e posteriormente submetidas a troca iônica a 70°C com solução de ácido clorídrico 0,1N.

A amostra da zeólita NaMFI utilizada, foi preparada a partir de uma mistura reacional com relação Si/Al=100, seguindo o procedimento de Rubbin et al.⁷. Após a síntese, esta amostra foi calcinada a 500°C para remoção do direcionador e sua forma ácida obtida através de troca iônica com ácido clorídrico 0,1 N, a temperatura ambiente.

A caracterização das amostras foi realizada através de Difração de Raios - X (DRX), Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A cristalinidade das zeólitas ZSM-48 foi calculada somando-se as intensidades das reflexões entre $2\theta = 20-24^\circ$ e das amostras MFI entre $2\theta = 22-25^\circ$.

A avaliação do comportamento catalítico das amostras de zeólitas HMFI e HZSM-48 foi realizada através das reações de desproporcionamento de tolueno (DTOL) e etilbenzeno (DEB) (Figura 1), utilizando-se um micro-reator tubular de leito fixo, onde a temperatura da reação era controlada por um termopar, inserido no leito catalítico. O reator operava em fluxo contínuo e a alimentação de tolueno (MERCK P.A) ou de

etilbenzeno (FLUKA 99%) era feita através de uma bomba dosadora de pistão, utilizando hidrogênio como gás de arraste (relação molar reagente/hidrogênio = 1) e velocidade espacial de $5,4 \text{ h}^{-1}$ e $3,4 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. O catalisador era ativado por um período de uma hora na temperatura de reação; este procedimento permitia a retirada da água adsorvida na superfície do mesmo. Na saída do reator, o efluente era analisado por um sistema de cromatografia gasosa acoplado em linha, com detector de condutividade térmica, o qual permitia a obtenção da composição molar da mistura efluente.

A separação dos efluentes (reagente não convertido e produtos) era realizada por colunas cromatográficas empacotadas, de aço inoxidável, com diâmetro interno de $1/8''$ e $4,5 \text{ m}$ de comprimento, recheadas com 5% DOP e 5% Bentonita sobre chromosorb W 80/100 mesh, para o DTOL e, com 15% de FFAP (Free Fatty Acid Phase) sobre chromosorb W-DCMS, para o DEB. Os tempos de retenção dos diferentes produtos, nas colunas cromatográficas, foram determinados previamente pela injeção direta dos compostos puros. O cromatógrafo foi operado para ambas as colunas com uma vazão de hidrogênio de 40 ml/min e uma temperatura de 90°C .

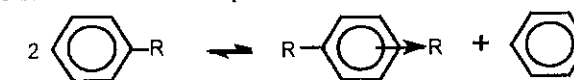


Figura 1 - Reação de desproporcionamento (onde R = $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}_2\text{H}_5$)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características das Zeólitas Sintetizadas

Os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas apresentaram o padrão de raios-X típico da estrutura cristalina da zeólita ZSM-48 ou da MFI, apresentando picos bem definidos, o que confirmou seu bom nível de cristalinidade^{3,8}. Na Figura 2 é apresentado o difratograma da amostra KZ48-A, onde observa-se que as intensidades relativas são condicentes com as publicadas por outros autores^{8,9}.

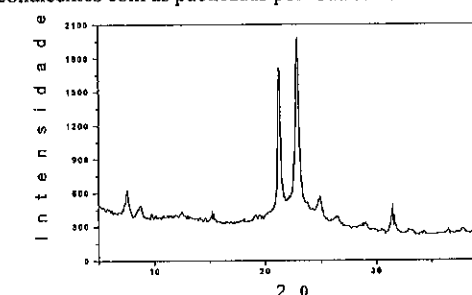


Figura 2 - Difratograma de raios-X da zeólita KZ48-A

Na Tabela 1 se apresenta a cristalinidade e a composição química das amostras de ZSM-48 e MFI, pode observar-se que após o processo de calcinação e troca iônica, estas mantiveram praticamente inalterado o seu nível de cristalinidade, confirmando a estabilidade térmica e ao meio ácido das mesmas.

Tabela 1 - Cristalinidade e composição química das zeólitas ZSM-48 e MFI

Amostra	Si/Al *	K/Al *	% C _{XRD}
KZ48-A	98	0,98	100
KZ48-B	77	1,04	97
HZ48-A	106	0,09	99
HZ48-B	78	0,06	94
NaMFI	77	1,04 **	100
HMFI	79	0,08 **	102

* - Relação molar global obtida por EAA ** - Relação molar Na/Al

Da Tabela 1 verifica-se, também, que a troca iônica em meio ácido nas condições experimentais utilizadas foi eficiente, atingindo valores superiores a 90%.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as micrografias obtidas da análise por MEV das amostras KZ48-A e NaMFI, respectivamente. Ao observar-se essas figuras, verifica-se que a zeólita MFI apresenta cristais notoriamente maiores que os da ZSM-48. A morfologia e as dimensões dos cristais ou aglomerados cristalinos, são mostrados na Tabela 2.

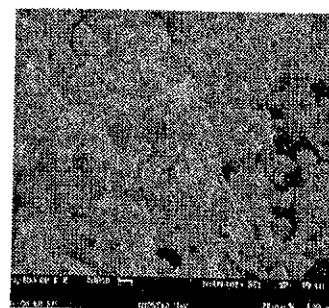


Figura 3 - Micrografia da zeólita KZ48-A (ampliação 100.000 vezes)

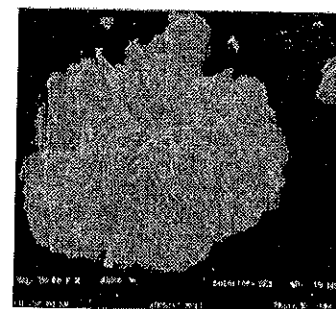


Figura 4 - Micrografia da zeólita NaMFI (ampliação 20.000 vezes)

Tabela 2 - Morfologia e dimensões dos cristais das zeólitas KZSM-48 e NaMFI

Amostra	Morfologia	Dimensões (μm)
KZ48-A	aglomerado de partículas	0,1-0,3 *
KZ48-B	aglomerado de partículas	0,1-0,3 *
NaMFI	aglomerado de lâminas	4 - 10 **

* - comprimento das partícula ** - comprimento dos aglomerados

Ao contrário do observado neste trabalho, vários autores tem verificado uma morfologia típica para os cristais da ZSM-48 com forma de agulhas, com comprimentos entre 2 a 25 μm^{4,6-9}. No entanto, segundo Ruifeng et al.⁸, a morfologia dos cristais da

ZSM-48 é fortemente afetada pelas condições de síntese e pela composição da mistura reacional.

Desproporcionamento de Tolueno

Na Figura 5 se apresenta a conversão do tolueno em função do tempo de reação para as zeólitas HMFI e HZSM-48 à temperatura de 490°C e 475°C, respectivamente. Pode-se observar que a atividade das zeólitas ZSM-48 é função da sua relação Si/Al, a qual está associada ao número de sítios ácidos; dessa forma, a amostra HZ48-B, com menor relação Si/Al (maior teor de alumínio), apresentou uma maior conversão em moles de tolueno. Observa-se na Figura 5 que a amostra HZ48-B, apesar de possuir uma relação Si/Al próxima à HMFI, apresentou no início da reação, atividades superiores. Esta maior atividade pode ser atribuída à maior temperatura de reação e ao menor tamanho dos seus cristais. Entretanto, a HZ48-B apresentou, também, uma maior velocidade de desativação em relação às outras amostras.

A desativação de zeólitas durante os processos de transformação de hidrocarbonetos, ocorre devido à formação de coque, através de reações paralelas ou consecutivas à reação principal sobre os sítios ácidos do catalisador¹⁰. Paralelo ao envenenamento dos sítios ácidos pelo coque, ocorre na HZSM-48, devido ao seu sistema poroso unidimensional, um bloqueio dos canais pelo coque formado, o que impede a difusão interna de reagentes e produtos, acelerando o seu processo de desativação. Na zeólita HMFI, a desativação causada pela formação de coque é menos pronunciada devido a possuir um sistema poroso tridimensional. O bloqueio dos canais na HZSM-48 é visto mais claramente ao se comparar o comportamento das amostras HZ48-A e HZ48-B, onde esta última com maior teor de alumínio e, tamanho de cristal próximo ao da HZ48-A, apresentou uma desativação mais acentuada.

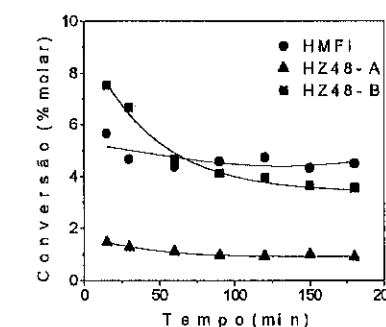


Figura 5 - Conversão de tolueno sobre zeólitas HMFI e HZSM-48

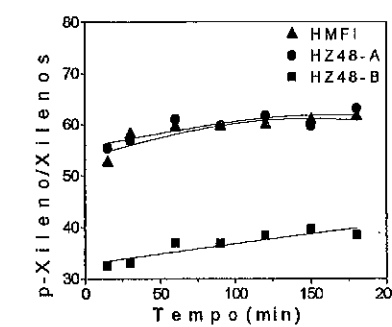


Figura 6 - Seletividade ao para-xileno sobre zeólitas HMFI e HZSM-48

Os resultados do desproporcionamento de tolueno apresentados na Tabela 3 indicam, que nas condições operacionais utilizadas, foram produzidos principalmente o benzeno e os isômeros do xileno, demonstrando a alta seletividade das zeólitas MFI e ZSM-48 para o desenvolvimento dessa reação (relações benzeno/xilenos próximas de 1).

Tabela 3 - Desproporcionamento de tolueno sobre zeólitas HMFI (475°C) e HZSM-48 (490°C); WHSV = 5,4 h⁻¹.

Amostras	HZ48-A	HZ48-B	HMFI
X _A (%molar) *	1,5	7,5	5,7
benzeno/tolueno/xilenos**	0,9/97,4/1	4,1/91,7/3,4	2,9/93,9/2,7
benzeno/xilenos	1,1	1,2	1,1

* - Conversão (15 min) ** - % molar *** - tri-metil-benzenos não detectados

Na Figura 6 se apresenta a seletividade ao *para*-xileno, entre o total dos isômeros do xileno obtidos durante a reação. Pode verificar-se dessa Figura que todas as amostras tiveram seletividades ao *para*-xileno superiores ao equilíbrio termodinâmico¹¹. Entre as amostras de ZSM-48, a HZ48-A, que possui maior relação Si/Al apresentou maior *para*-seletividade. Em zeólitas de poros médios, a *para*-seletividade depende do número de sítios ativos presentes na superfície externa, nestes, a reação de desproporcionamento pode ocorrer sem restrições à formação dos isômeros do xileno e, paralelamente e em maior velocidade, ocorre também, a isomerização do *para*-isômero produzido no interior do sistema poroso, levando às proporções dos isômeros do xileno a se aproximarem às do equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, pelas características morfológicas, tamanho dos seus cristais e conteúdo de alumínio, a zeólita HZ48-B deve possuir, em relação às zeólitas HZ48-A e HMFI, um maior número de sítios externos, justificando assim à sua menor seletividade à formação do *para*-xileno. Estes resultados podem ser melhor analisados ao se observar a Figura 7, onde a iso-conversão, a zeólita HMFI, a qual possui um teor de alumínio bastante próximo ao da HZ48-B (Tabela 1), apresenta uma seletividade ao *para*-xileno bem mais acentuada. Este comportamento, é sem dúvida, atribuído à menor ocorrência da reação de isomerização na superfície externa da HMFI, devido a esta possuir um menor número de sítios externos, dado o maior tamanho dos seus cristais.

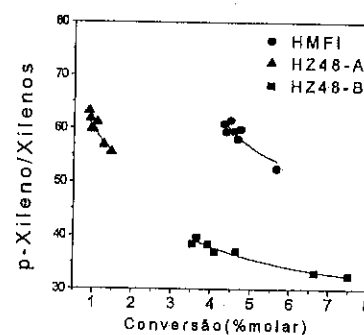


Figura 7 - Seletividade ao *para*-xileno em função da conversão

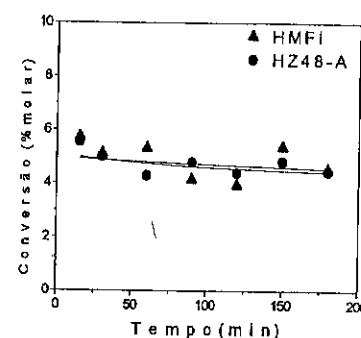


Figura 8 - Conversão de etilbenzeno sobre zeólitas HMFI e HZSM-48

Desproporcionamento de Etilbenzeno

Na Tabela 4 observa-se que os produtos principais da reação de desproporcionamento do etilbenzeno foram o benzeno e os dietilbenzenos (relações benzeno/deb \approx 1), confirmando a alta seletividade das zeólitas MFI e ZSM-48 para o desenvolvimento dessa reação.

Tabela 4 - Desproporcionamento de etilbenzeno sobre zeólitas HMFI (265°C) e HZSM-48 (340°C); WHSV = 3,4 h⁻¹.

Amostras	HZ48-A	HMFI
X _B (%molar) *	5,6	5,7
Produtos**:		
benzeno	2,6	2,5
etilbenzeno	93,4	93,8
dietilbenzenos (deb)	2,4	2,4
benzeno/deb	1,1	1,1
trietilbenzenos***	-	-

* - Conversão (15 min) ** - % molar *** - Não detectado

A Figura 8 mostra a conversão de etilbenzeno sobre zeólitas HMFI e HZSM-48 em função do tempo de reação, realizada a 265°C e 340°C, respectivamente. Nessas condições as amostras mostraram atividades e taxas de desativação próximas, explicadas, como discutido no desproporcionamento de tolueno, pelas suas características morfológicas, tamanho de cristais e conteúdo de alumínio das mesmas. (Tabelas 1 e 2).

Na Tabela 5 se apresenta a seletividade ao *para*-dietilbenzeno sobre as zeólitas HZ48-A e HMFI; observa-se que em ambas as zeólitas os valores dessa seletividade foram praticamente iguais e bem superiores ao equilíbrio¹². Postula-se então que nessas zeólitas, a relação entre a área superficial específica externa e o conteúdo de alumínio, resultou num número de sítios externos muito próximo, levando à ocorrência da reação de isomerização com um nível de atividade semelhante.

Tabela 5 - Seletividade ao *para*-dietilbenzeno em zeólitas HMFI (265°C) e HZSM-48 (340°C); WHSV = 3,4 h⁻¹.

Tempo (min)	Conversão (%molar)		<i>p</i> -Seletividade*	
	X _{HMFI}	X _{HZ48-A}	HMFI	HZ48-A
15	5,7	5,6	90,1	91,3
30	5,1	5,0	94,2	95,1
60	5,3	4,3	~100	~100
90	4,1	4,8	~100	~100
120	3,9	4,4	~100	~100
150	5,4	4,8	~100	~100
180	4,5	4,5	~100	~100

* Porcentagem molar do *para*-dietilbenzeno entre o total dos isômeros

Os maiores níveis de *para*-seletividade obtidos no desproporcionamento do etilbenzeno, mostram o efeito nessa seletividade do tamanho do grupo alquil substituinte no anel benzênico, indicando existir, no interior dos poros, uma produção do *para*-isômero superior à obtida no desproporcionamento de tolueno. Este comportamento se deve a restrições estéricas, no interior dos canais da zeólita, na formação do intermediário do *orto*-dietilbenzeno, o outro produto primário da reação.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, nas condições experimentais utilizadas, pode concluir-se que o comportamento catalítico das zeólitas HZSM-48 e HMFI em relação à sua atividade, desativação e *para*-seletividade, nas reações de desproporcionamento de tolueno e etilbenzeno, podem ser explicadas em função da área externa dos cristais, do conteúdo de alumínio e das características do seu sistema poroso. Assim, a zeólita HMFI, com teor de alumínio semelhante ao da HZ48-B, mostrou no desproporcionamento de tolueno uma seletividade ao *para*-xileno bastante superior (Figura 7), explicada pelo maior tamanho dos seus cristais (Figuras 3 e 4). O menor tamanho dos cristais da HZ48-B em relação a HMFI (Tabela 3) somado as características do seu sistema poroso unidimensional, conduzem, neste tipo de zeólita (ZSM-48), a um processo de desativação mais acelerado.

O tamanho do grupo alquil substituinte no anel benzênico influenciou a *para*-seletividade, obtendo-se uma maior produção do *para*-isômero com o aumento do tamanho desse grupo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro na realização deste Trabalho (Processo 520597/94-0) e pela Bolsa de Mestrado concedida ao Eng. Marcelo S. Batista. (PPG-EQ/UFSCar). Agradecimentos, também, ao Prof. Sérgio Luiz Jahn (UFSCar) pelas discussões e dedicação concedida a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- Corma, A - NATO ASI Series, V. 352, 373-436, 1991.
- [2]- Ring, K. and Park, C. - Chemical Economics Handbook, 1993.
- [3]- Meier, W. M. e Olson, D. H. - Atlas of Zeolite Structure Types, 3th Edition, 1992.
- [4]- Schlenker, J. L. et al. - Zeolites, 5, 355-357, 1985.
- [5]- Kumar, R. et al. - Zeolites: Facts, Figures, Future. 1141-1150, Elsevier, 1989.
- [6]- Kumar, R. e Ratnasamy, P. - J. Catal., 118, 68-78, 1989.
- [7]- Rubbin, M. K. et al. - U.S. Pat. 1979.
- [8]- Ruifeng L. et al. - Zeolites, 15, 73-76, 1995.
- [9]- Wenyang, Xu et al. - Zeolites, 10, 753-759, 1995.
- [10]- Guisnet, M. e Magnoux, P. - Appl. Catal., 54, 1-27, 1989.
- [11]- Kaeding, W. W. et al. - J. of Catal., 69, 392-398, 1981.
- [12]- Urquieta-González, E. A. - Tese de Doutorado, DEMA/UFSCar, 1992.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Craqueamento de *n*-Heptano sobre a Zeólita USY Efeito da Temperatura de Reação na Atividade e Desativação

Ricardo Fernandes dos Santos ¹
Ernesto A. Urquieta-González ²

RESUMO

Estudou-se o craqueamento de *n*-heptano a 350, 400 e 450°C sobre uma zeólita USY comercial. A caracterização foi realizada por FRX, DRX e ²⁷Al e ²⁹Si-MAS-RMN. A natureza do coque solúvel foi determinada por ¹H-NMR e espectroscopia no infravermelho. Os resultados mostraram que a temperatura de reação influencia a natureza do coque formado; observando-se uma diminuição da sua solubilidade em CH₂Cl₂ e um aumento da sua aromaticidade com o aumento da temperatura. Apesar destas características e de formar-se em maior quantidade, o coque gerado a temperaturas mais altas produz um efeito desativador menos acentuado que o formado a baixa temperatura. A seletividade às frações C₁-C₆ permaneceu praticamente inalterada com a temperatura e sua distribuição na corrente de produtos foi a prevista pelo mecanismo de craqueamento de *n*-parafinas sobre catalisadores ácidos.

ABSTRACT

The *n*-heptane cracking at 350, 400, 450°C over a USY commercial zeolite was studied. XRF, XRD, ²⁷Al and ²⁹Si-MAS-NMR were used for the USY characterization. The coke nature was determined by ¹H-NMR and infrared spectroscopy. It was observed that the temperature influenced the nature of the formed coke, verifying that an increase in temperature leads a reduction in the solubility of coke in CH₂Cl₂ and an increase in its aromaticity. Nevertheless those characteristics and the higher coke formation, higher temperatures lead a lower effect in the deactivation process than the formed coke at lower temperatures. The selectivity to C₁-C₆ fractions was not influenced by the temperature and its distribution was those expected by the cracking mechanism of *n*-paraffins over acid catalysts.

INTRODUÇÃO

O uso de zeólitas USY como ingredientes ativos em catalisadores de craqueamento em leito fluido (FCC) tem introduzido uma notória melhoria no processamento de frações do petróleo. Em comparação com as sílica-aluminas amorfas, antigos ingredientes ativos nesses catalisadores, elas apresentam maior atividade e menor produção de coque. O coque formado, não só no craqueamento mas em toda reação que envolve compostos orgânicos, é o principal responsável pela desativação de catalisadores. Nas zeólitas, compostas por canais com dimensões de 3 a 20 Å, este coque poderá formar-se na superfície ou no interior do sistema poroso, cobrindo os sítios ativos e, muitas vezes, bloqueando o acesso dos reagentes a estes

¹ PPG-EQ - UFSCar

² DEQ - UFSCar

sítios¹⁻⁴. Os custos associados à desativação são muito altos, o que tem levado a um crescente aumento no número de trabalhos sobre o assunto nos últimos anos. O objetivo é entender o processo de formação de coque e assim buscar métodos para diminuir sua formação tentando aumentar a vida útil do catalisador. Esforços, também, estão sendo realizados na procura de métodos adequados para regeneração de catalisadores, através da remoção do coque formado.

Vários fatores influenciam diretamente na formação do coque tais como as condições de operação, sendo que a temperatura é sem dúvida uma variável significativa neste processo⁵. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o estudo da desativação de uma zeólita USY pela formação de coque, utilizando a reação de craqueamento de n-heptano e tendo como variável a temperatura de operação.

EXPERIMENTAL

Zeólita USY

No estudo foi utilizada uma zeólita USY fornecida pela Engelhardt, e a sua caracterização realizada por FRX, DRX e ²⁷Al, e ²⁹Si-MAS-RMN, forneceu uma relação Si/Al global = 2,8 e Si/Al rede = 11,5.

Atividade Catalítica

A atividade catalítica da zeólita USY às temperaturas de 350, 400 e 450 °C foi avaliada através da reação de craqueamento de n-heptano, utilizando-se um reator tubular de leito fixo, com alimentação contínua de reagentes e usando-se H₂ como gás de arraste na proporção n-heptano/H₂ = 0,67. Os produtos da reação foram analisados através de um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica, o qual estava acoplado em linha com o reator. A separação dos efluentes foi realizada através de uma coluna cromatográfica do tipo empacotada, recheada com alumina desativada (60/80 mesh), operando a 230°C.

Determinação do Teor de Coque, sua Extração e Caracterização

O teor de coque formado durante o decorrer da reação (% mássica de carbono) foi determinado através de um equipamento da LECO Corporation S.T. (CS-125). O procedimento se baseia na combustão do coque depositado na amostra e consequente dosagem do CO₂ formado.

A extração do coque solúvel contido na amostra foi realizada segundo método proposto por Magnoux³ que consiste na abertura da zeólita utilizando-se HF (40%) e posterior extração do coque solúvel com solvente orgânico (CH₂Cl₂).

O rendimento de extração do coque (R) foi determinado pela equação:

$$R = (Me/Mc) \times 100$$

onde Me = massa do extrato do coque solúvel e Mc = massa total do coque.

A fim de se determinar a natureza do coque solúvel, o extrato foi submetido a análise de ¹H-RMN e espectroscopia no infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência da temperatura na atividade e desativação

Os dados de conversão do n-heptano (% mássica) em função do tempo de reação para diferentes temperaturas estão representados na Figura 1. Pode-se observar dessa Figura que a zeólita USY apresenta um aumento da atividade inicial com o

aumento da temperatura de reação, como esperado e explicado pelo efeito da temperatura sobre a cinética de reações químicas.

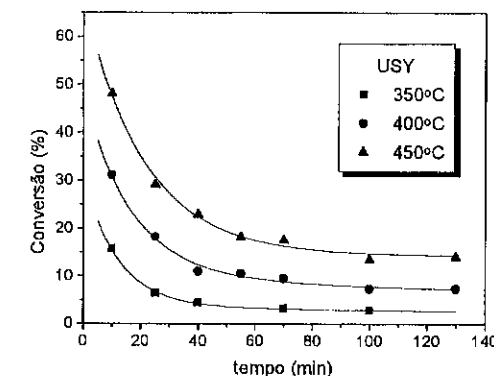


FIGURA 1 - Conversão de n-heptano (% mássica) a 350, 400 e 450°C.

Desta forma, ao se comparar o fator de atividade, definido como o número de moléculas reagindo por sítio estrutural (Tabela 1), função neste caso unicamente da temperatura, visto que todos os outros parâmetros foram mantidos constantes, verifica-se que, com o aumento da temperatura de reação, um número maior de moléculas de n-heptano foram transformadas por sítio estrutural.

TABELA 1 - Fator de atividade para o craqueamento do n-heptano sobre a zeólita USY a diferentes temperaturas (t = 10min, m_{zeol} = 0,6g)

Temperatura (°C)	Al _{est.} (mmol)	nC ₇ - convertido (mmol)	fator de atividade
350	0,664	1,29	1,94
400	0,664	2,56	3,85
450	0,664	3,96	5,96

Ao se observar a Figura 1, verifica-se que à temperatura de 450°C, apesar da zeólita USY apresentar uma maior atividade inicial, a mesma se mantém mais ativa ao longo da reação. A constatação de que a temperaturas maiores a desativação é mais lenta pode ser observada com mais clareza na Figura 2, onde se verifica que na temperatura de 450°C, mesmo formando-se uma maior quantidade de coque (Figura 3), a conversão residual de n-heptano é sempre superior à das outras temperaturas.

Segundo Guisnet e Magnoux¹, a formação de coque a baixas temperaturas ocorre principalmente devido a reações de condensação e oligomerização, formando-se neste caso grandes moléculas as quais ficariam retidas devido à baixa volatilidade e forte adsorção. A temperaturas maiores, as reações de alquilação, ciclização e transferência de hidrogênio tornam-se importantes e, apesar de as moléculas de coque formadas serem de tamanho menor, estas ficam retidas estericamente no interior dos

poros da zeólita¹. Desta forma, espera-se que a formação de coque a temperaturas menores, mesmo em menor quantidade, tenha um efeito mais pronunciado na desativação, visto que as moléculas de coque formadas bloqueiam um maior número de sítios ativos e mais acentuadamente as entradas e/ou saídas do sistema poroso.

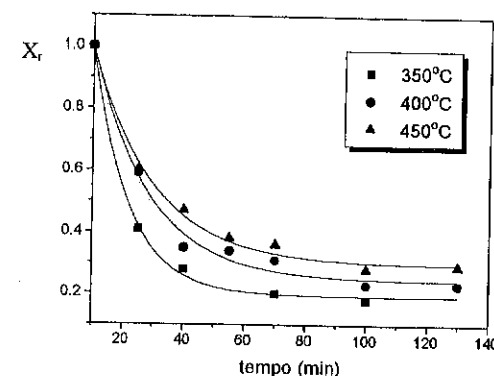


FIGURA 2 - Conversão residual, X_r , (referência $t = 10$ min) para o n-heptano sobre a zeólita USY a diferentes temperaturas de reação

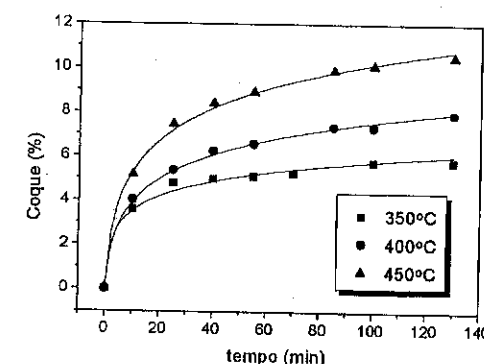


FIGURA 3 - Teor de coque depositado (% mássica) durante o craqueamento de n-heptano sobre a zeólita USY

As observações anteriores podem ser efetivamente comprovadas ao se observar os dados da Tabela 2, onde a relação entre o carbono reagido e aquele que se transformou efetivamente em coque tem, à temperatura de 450°C, um aumento mais acentuado com o tempo de reação, indicando que a zeólita mantém uma atividade maior para o craqueamento, resultando num menor aumento da taxa de crescimento da relação entre o coque formado e os produtos da reação de craqueamento do n-heptano (Figura 4).

TABELA 2 - Dados da porcentagem de carbono efetivamente reagida (C_r) e da porcentagem de carbono que gerou o coque (C_c)

tempo (min)	350°C			400°C			450°C		
	% C_r	% C_c	C_r/C_c	% C_r	% C_c	C_r/C_c	% C_r	% C_c	C_r/C_c
10	15,7	3,1	5,1	31,1	3,5	8,9	48,0	4,4	10,9
40	4,4	1,1	4,0	11,0	1,3	8,5	22,8	1,8	12,7
70	3,2	0,65	4,9	9,5	0,86	11,0	17,4	0,86	20,2
100	2,8	0,50	5,6	-	-	-	-	-	-
130	-	-	-	7,3	0,49	14,9	13,9	0,70	19,8

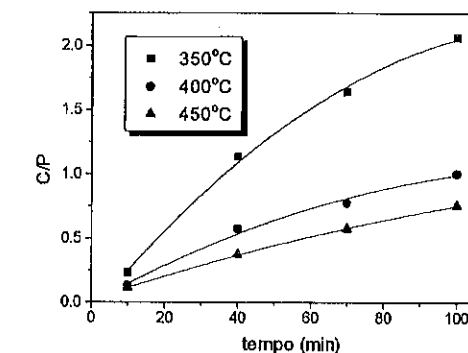


FIGURA 4 - Relação coque/produtos da reação de craqueamento do n-heptano sobre a zeólita USY

Seletividade

Na Tabela 3 se apresenta a seletividade às frações C_1 a C_6 produzidas durante o craqueamento do n-heptano a 350, 400 e 450°C. Pode-se observar que independente da temperatura de operação e do tempo de reação, as frações C_3 e C_4 aparecem nos produtos em maior proporção. Este comportamento pode ser explicado em função do mecanismo de craqueamento de n-parafinas, o qual resulta, no caso do n-heptano, particularmente na formação dessas frações, sendo que a fração C_3 é principalmente formada por propeno (formador de coque em potencial) e a fração C_4 por iso-butano⁶.

Da Tabela 3 pode-se verificar que, com o decorrer da reação, ocorre uma diminuição nos produtos da fração C_5 . A formação da fração C_5 , em relação às frações C_3 e C_4 , se produz principalmente sobre sítios ácidos de força maior, sítios estes que são os primeiros a serem desativados com a formação de coque⁷. Como já discutido, a desativação desses sítios é mais acentuada a menor temperatura o que levou a um maior aumento da relação $(C_3+C_4)/(C_2+C_3)$ a 350°C.

TABELA 3 - Seletividade às frações* C₁ a C₆ durante o craqueamento do n-heptano, sobre a zeólita USY a 350, 400 e 450°C

Temperatura tempo (min)	350°C			400°C			450°C		
	10	40	100	10	40	100	10	40	100
C ₁	0,6	2,0	2,7	0,8	1,4	1,2	1,2	1,6	2,2
C ₂	0,8	2,0	2,7	1,6	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9
C ₃	36,3	39,9	42,5	38,9	39,8	41,0	39,5	40,6	42,1
C ₄	51,2	51,2	52,0	50,8	49,8	49,4	49,8	48,8	48,0
C ₅	7,9	4,8	-	6,0	5,6	4,4	5,7	4,8	4,0
C ₆	3,2	-	-	1,9	1,2	1,7	1,3	1,5	0,8
(C ₃ +C ₄)/(C ₂ +C ₅)	10,0	13,4	35,0	11,8	11,6	13,5	10,9	11,9	13,0

*Porcentagem mássica em relação ao total de produtos formados

Extração e Caracterização do Coque Solúvel

Na Tabela 4 são apresentados os resultados referentes ao rendimento de extração (R_{ext}) do coque solúvel com diclorometano (CH₂Cl₂), formado nas diferentes temperaturas de operação. Pode verificar-se que a fração de coque solúvel diminui com o aumento da temperatura, o que indica que em temperaturas elevadas formam-se moléculas menos solúveis⁸.

Na Figura 5 se apresentam os espectros resultantes da análise do extrato por espectroscopia no infravermelho; estes mostram a presença de bandas na região 2.800-3.000 cm⁻¹ e entre 1.350 e 1.470 cm⁻¹, correspondentes a compostos parafínicos e uma banda a 1.600 cm, correntemente chamada de banda do coque, correspondente a compostos poli-olefínicos ou aromáticos¹.

Uma melhor idéia a respeito da natureza do coque pode ser extraída analisando na Figura 6 os espectros de ¹H-RMN. Estes apresentam picos correspondentes a prótons aromáticos em 7 < δ < 9 ppm e prótons alquil-aromáticos em 2 < δ < 3 ppm⁹. Os picos correspondentes a prótons ligados a carbonos situados entre anéis aromáticos não foram significativos. Verifica-se dos espectros que houve um aumento da aromaticidade do coque com a temperatura visto que, ocorreu um aumento da relação entre as áreas integradas dos picos dos prótons H_{AR} e H_{AA} (Tabela 4). Este aumento de aromaticidade explicaria a formação de uma maior quantidade de coque insolúvel com o aumento da temperatura¹⁰. Segundo Guisnet e Magnoux¹¹, neste tipo de coque estariam presentes moléculas de poli-aromáticos, quase lineares, formadas por anéis benzênicos condensados.

TABELA 4 - Rendimento de extração do coque solúvel e relação entre prótons aromáticos e alquil-aromáticos (H_{AR}/H_{AA}) no coque solúvel formado na reação de craqueamento do n-heptano a diferentes temperaturas.

T (°C)	t (min)	%C _{total}	R _{ext}	H _{AR} /H _{AA}
350	100	5,8	99	0,22
400	100	7,8	77	0,69
450	100	10,2	58	1,08

* Dados obtidos dos espectros de ¹H RMN.

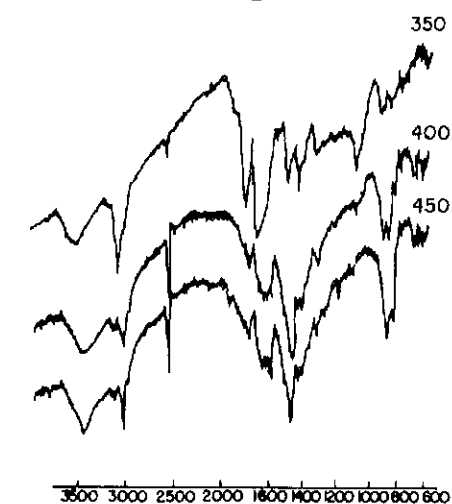


FIGURA 5 - Espectros de transmitância na região do infravermelho em função do número de onda (cm⁻¹), do extrato contendo o coque solúvel formado a diferentes temperaturas

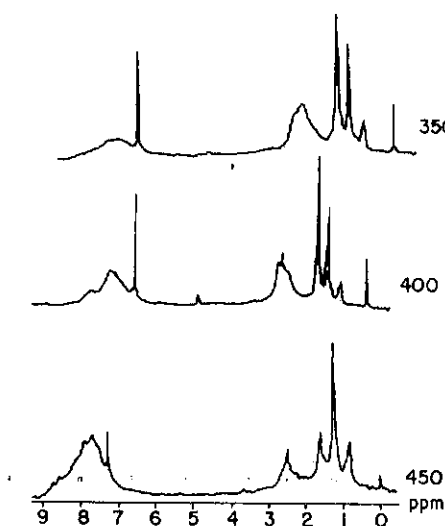


FIGURA 6 - Espectros de ¹H-RMN do extrato contendo o coque solúvel, formado a diferentes temperaturas de reação

CONCLUSÕES

A temperatura de reação influencia a natureza do coque formado; observando-se uma diminuição da sua solubilidade em CH_2Cl_2 e um aumento da sua aromaticidade com o aumento da temperatura. Apesar destas características e de formar-se em maior quantidade, o coque gerado a temperaturas mais altas produz um efeito desativador menos acentuado que aquele formado a baixa temperatura. Este último, de natureza menos aromática e, produto principalmente de reações de condensação e oligomerização, fica retido mais fortemente na superfície da zeólita devido a forte adsorção e menor volatilidade, provocando por conseguinte um maior envenenamento dos sítios ativos e um maior bloqueio das entradas e saídas do sistema poroso.

A seletividade às frações C_1 - C_6 permaneceu praticamente inalterada com a temperatura e sua distribuição na corrente de produtos foi a prevista pelo mecanismo de craqueamento de n-parafinas sobre catalisadores ácidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido na realização desta pesquisa (processo 520597/94-0) e pela bolsa de mestrado concedida ao Eng. Ricardo Fernandes dos Santos.

REFERÊNCIAS

1. M. Guisnet e P. Magnoux - In *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. E. Derouane, Netherlands, 1992, p. 437.
2. P. Moljord, P. Magnoux e M. Guisnet - *Appl. Catal.*, 122, 1995, p. 21.
3. P. Magnoux et al. - *Catalyst Deactivation*, ed. B. Delmon, Amsterdam, 1987, p. 317.
4. P. Magnoux et al, *J. Catal.*, 1987, Vol. 106, p. 235.
5. M. Guisnet e P. Magnoux, em *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. E. Derouane, Netherlands, 1992, p. 457.
6. Jacobs, Pierre A. and Martens, J.A. - In *SSSC - V.58 - Bekkum, H. van; Flanigen, E.M. and Jansen, J.C. (eds.)*, Elsevier, Amsterdam, 1991, 445-496.
7. Magnoux, P. et al. - *J. Catal.*, v. 106, 1987, 235-241.
8. J. R. Anderson et al, *J. Catal.*, 1989, Vol. 118, p. 466.
9. C. A. Henriques - Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, 1994, p. 272.
10. C. A. Henriques - Anais 8º Sem. Bras. Catál., IBP, V.2, 1995, p. 223.
11. M. Guisnet e P. Magnoux - *Appl. Catal.*, 54, 1989, 1-29.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Influência do Teor de Silício na Cristalização e Propriedades do SAPO-37

Dilson Cardoso¹
Celene Cavalcanti de Carvalho²

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência do teor de silício na cristalização e propriedades do SAPO-37. Como conclusões, verificou-se que o aumento do teor de silício no sistema de cristalização do SAPO-37: (a) provoca um aumento considerável no tempo de indução e consequentemente no tempo de cristalização; (b) diminui o tamanho do cristal, indicando que o silício estaria dificultando a deposição de nutrientes; (c) propicia a formação dos diferentes ambientes químicos do silício $\text{Si}(n\text{Al})$, onde $n = 0-4$, detectados por ^{29}Si MAS-RMN.

ABSTRACT

In this work we studied the influence of the siliceous content in the crystallization and properties of SAPO-37. It was verified that increasing the silica content in the crystallization system of SAPO-37: (a) generates a considerable increase in the induction time and consequently in the crystallization time; (b) decreases the crystal size, indicating that siliceous difficult the deposition of nutrients; (c) promotes the formation of the different siliceous chemical environment $\text{Si}(n\text{Al})$, where $n = 0-4$, as identified by ^{29}Si MAS-NMR.

INTRODUÇÃO

A partir do início dos anos 80, uma nova classe de peneiras moleculares os aluminofosfatos (AIPs), têm merecido uma crescente atenção no campo da ciência. A sua descoberta levou não apenas a novas estruturas, mas também a novos materiais, com a incorporação de diversos elementos além do alumínio e fósforo¹. Os AIPs por não apresentarem carga estrutural, têm pouca importância do ponto de vista catalítico. Mas ao ser incorporado à rede um outro elemento di ou tetravalente, como o magnésio ou silício, resulta na formação dos MeAIPs ou silicoaluminofosfatos (SAPOs), conferindo acidez de Brönsted significativa². Dentre os SAPOs, destaca-se o SAPO-37, o qual pertence ao tipo estrutural FAU análogo à zeólita Y, e que é utilizada em diversos processos da indústria química, principalmente no craqueamento catalítico. O SAPO-37 apresenta maior estabilidade térmica e menor acidez quando comparado à esta zeólita³. A presença do H-SAPO-37 como catalisador em reações de craqueamento de alcanos aumenta a seletividade a hidrocarbonetos leves C_2 e C_3 , expressa⁴ em C_2/C_4 ou C_3/C_4 . Na reação de craqueamento do n-octano sob o H-SAPO-37, as razões olefina/parafina e iso-olefina/iso-parafina aumenta com o teor de silício incorporado à rede⁵, e consequentemente leva a uma melhoria da qualidade do combustível.

A síntese do silicoaluminofosfato SAPO-37, segundo Lok et al², requer a presença de dois direcionadores específicos de estrutura, são eles: os cátions

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de S. Carlos

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFSCar

tetrametilamônio, responsável pela formação da cavidade sodalita e tetrapropilamônio pela supercavidade α . Uma outra particularidade na síntese deste material, é que a razão entre os direcionadores TPA/TMA da mistura reacional, deve ser sempre 40. Razões diferentes proporciona a co-cristalização de outras fases.

O objetivo do presente trabalho é verificar a influência do teor de silício na cristalização e propriedades do SAPO-37, visando criar sólidos com diferentes quantidade e força dos sítios ácidos.

EXPERIMENTAL

A síntese do SAPO-37 foi realizada baseada no trabalho de Saldarriaga et al⁶, com a composição da mistura reacional $(\text{TPA})_2\text{O} : 0,025(\text{TMA})_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 : x_g \text{ SiO}_2 : 100 \text{ H}_2\text{O}$. Os reagentes utilizados foram: ácido ortofosfórico (Carlo-Erba, H_3PO_4 , 85%), pseudoboehemita (Condea, $\text{Al}(\text{OH})_3$), sílica aerosil 200 (Degussa, SiO_2), os hidróxidos de tetrametilamônio (Aldrich, $\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e tetrapropilamônio (Aldrich, TPAOH , 20%) e água deionizada. Variou-se os teores de sílica em: $x_g = 0,5, 0,8, 1,2, 1,5$ e $2,0$.

O procedimento geral para a preparação da mistura reacional consistiu na preparação de duas misturas reacionais (A e B) fornecedoras dos elementos de síntese. A mistura reacional A foi preparada misturando a pseudoboehemita com água e logo após o ácido fosfórico 85%, deixando reagir por um período de 8 horas sob agitação à temperatura ambiente. A mistura reacional B foi preparada adicionando-se à solução de TPAOH , $\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e a sílica aerosil 200, deixando reagir por 1 hora sob agitação a temperatura ambiente. A obtenção da mistura reacional final deu-se a partir da adição da mistura reacional B à mistura reacional A, deixando reagir por um período de 24 horas sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida colocou-se alíquotas da mistura reacional em recipientes de teflon revestidos por autoclaves de aço inoxidável em estufa, a temperatura de 200°C para a etapa de cristalização.

Os materiais foram caracterizados através das técnicas de DRX (equipamento: Siemens com radiação $\text{CuK}\alpha$ MEV (equipamento: Microscópio Zeiss DSM 940), ICP-AES (equipamento: espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, marca Thermo Jarrel Ash, modelo Atom Scan 25) e RMN-MAS de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P (equipamento: espectrômetro Varian Unity Plus).

A cristalinidade do SAPO-37 foi estimada levando em consideração o somatório das áreas sobre os picos correspondentes aos índices de Miller (331), (333), (440), (533) e (642) da amostra sobre a padrão. A determinação do parâmetro de cela foi realizada pelo método da ASTM D 3942-80, onde se utiliza as reflexões de raios-x do silício metálico como referência. Para o cálculo foram utilizadas as reflexões máximas: (440), (533), (642) e (555). Os valores de a_0 foram determinados pela média aritmética dos valores obtidos para cada uma das reflexões⁷.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A acidez dos SAPOs é gerada pelo silício incorporado à sua rede cristalina, via modelo MS2, no qual um átomo de P é substituído por um átomo de Si⁸.

A figura 1 resume os valores calculados de cristalinidade para as amostras sintetizadas com diferentes teores de silício. Os teores de silício estudados foram $x_g = 0,5, 0,8, 1,2, 1,5, 2,0$ (x_g refere-se a razão sílica/alumina na mistura reacional). Nesta

figura observa-se um aumento no tempo de cristalização com teor de silício, para obter-se a estrutura FAU com alta cristalinidade, indicando que a velocidade de cristalização do SAPO-37 se torna mais lenta à medida que se aumenta o silício do meio reacional. Este aumento, provocou um aumento na viscosidade da mistura reacional, de forma a dificultar o transporte dos íons para a formação dos núcleos e crescimentos dos cristais.

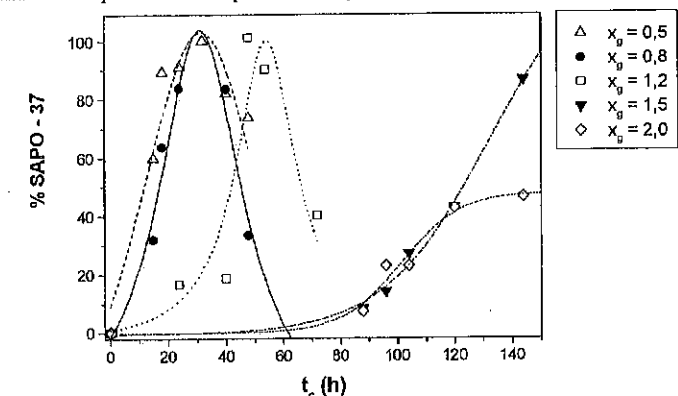


Figura 1 - Influência do teor de silício na cristalização do SAPO-37

A figura 1 mostra também que, pelo menos para $x_g \leq 1,2$, após atingir cristalinidade máxima, o SAPO-37 se transforma rapidamente em outras fases, tais como o SAPO-5 e o SAPO-40. A tabela 1 resume as fases cristalinas presentes em função do teor de silício e tempo de cristalização.

Tabela 1 - Fases cristalinas em função do x_g e tempo de cristalização

x_g	t_c (h)	estrutura
0,5	15	FAU, AFI
	18 - 32	FAU
	40 - 48	FAU, AFR
0,8	15 - 32	FAU
	40 - 48	FAU, AFI
1,2	16 - 30	FAU, PS
	40 - 72	FAU
1,5	88 - 144	FAU
2,0	88 - 144	FAU

PS = Pseudoboehemita

AFI = SAPO-5

AFR = SAPO-40

Analisando os resultados apresentados na figura 1 e na tabela 1, verifica-se que existe um valor ótimo no tempo de cristalização para a síntese do SAPO-37 com elevada cristalinidade e pureza. Verifica-se também, que a obtenção do SAPO-37 puro aumenta com o teor de silício, embora nesses casos a cristalinidade não seja muito alta.

A tabela 2 apresenta os valores do parâmetro de cela unitária a_0 para a FAU em função do somatório do produto das ligações T-O e suas respectivas frações no sólido (onde T-O = Si-O, Al-O e P-O). O ponto correspondente ao $\Sigma(L_i f_i) = 1,68$ refere-se a z

= 0, onde se tem a zeólita NaX com razão Si/Al = 1 e $\Sigma(L_{if}) = ((Si-O)_x) + (Al-O)_y + (P-O)_z$. Analisando esta tabela observa-se que a inserção do fósforo à estrutura FAU, provoca uma contração da cela unitária, uma vez que o comprimento da ligação P-O (1,54 Å) é inferior⁹ ao das ligações Si-O (1,61 Å) e Al-O (1,75 Å). Observa-se também um aumento no parâmetro de cela unitária do SAPO-37 a medida que se aumenta o distância média das ligações T-O. A expansão da cela unitária do SAPO-37 se dá devido a substituição do silício via modelo MS2, uma vez que o comprimento da ligação Si-O (1,61 Å) é maior que P-O (1,54 Å)^{8, 9}.

Tabela 2 - Influência da distância média da ligação $\Sigma(L_{if})$ no a_0 da FAU

Peneira	Si/Al	$\Sigma(L_{if})$	a_0
Zeólita NaX	1,00	1,68	25,02*
SAPO-37	1,25	1,39	24,71
SAPO-37	1,31	1,42	24,75

* = Referência 10

A tabela 3 apresenta os valores de diâmetro médio de cristal do SAPO-37 em função do teor de silício.

Tabela 3-Teor de silício e tamanho de cristal

x_g	t_c (h)	D_c (μm)
0,5	24	8,4
	32	11,0
0,8	24	7,4
	48	8,6
1,5	144	4,6
	144	2,8

et al.¹¹, esta diminuição foi provocada devido a uma possível nucleação secundária, o que levaria a dissolução dos cristais.

A tabela 4 mostra a composição química global de algumas amostras de SAPO-37 na forma de óxido $(Si_x Al_y P_z)O_2$, onde x, y e z representam as frações molares de Si, Al e P. Analisando os dados da tabela 4 observa-se que: (a) ocorre uma tendência no aumento da incorporação do silício no sólido a medida que se aumenta o seu teor na mistura reacional; (b) para um mesmo teor de silício na mistura reacional x_g , ocorre um ligeiro aumento na incorporação do silício no sólido, x, com o tempo de cristalização, uma vez que está aumentando o tempo de contato dos cristais do SAPO-37 com os nutrientes; (c) até $x_g = 1,2$, a incorporação do silício ocorre⁶ via modelo de substituição MS2, onde o Si substitui o P, porém para valores de x_g superiores a 1,2, percebe-se que pode estar ocorrendo simultaneamente as substituições via os modelos MS2 e MS3 (a substituição do par Al + P por dois átomos de Si)⁸, pois a fração molar de alumínio também está diminuindo.

Tabela 4 - Composição química global do SAPO-37: $(Si_x Al_y P_z)O_2$

x_g	t_c (h)	x	y	z	z/y
0,5	32	0,26	0,50	0,24	0,48
0,8	24	0,28	0,50	0,22	0,44
1,2	48	0,31	0,50	0,19	0,38
1,2	54	0,37	0,42	0,22	0,52
1,5	144	0,44	0,41	0,15	0,37
2,0	144	0,35	0,47	0,17	0,38

A figura 2 apresenta a influência do teor de Si do sólido x_g na substituição do P (z_p) e Al (y_p) no sólido.

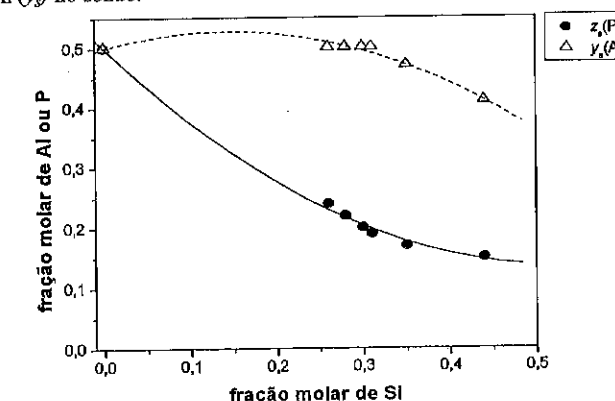


Figura 2 - Teor de silício no sólido e a substituição do P e Al no SAPO-37

Nesta figura pode-se observar que para teores baixos de silício ($x_g \leq 0,3$) o teor de fósforo diminui e o do alumínio permanece praticamente constante. Isso significa que o Si substitui preferencialmente o P através do modelo MS2, tendo em vista a impossibilidade de formação de ligações Si-O-P. Para valores maiores de silício ($x_g > 0,3$) a situação se inverte: o teor de P se mantém praticamente constante e o de Al diminui. Isso significa uma decrescente participação do modelo de substituição MS2 e crescente MS3, onde ocorre substituição simultânea do par Al + P.

Nas figuras 3, 4 e 5 encontram-se os espectros de RMN-RAM de ^{27}Al , ^{31}P e ^{29}Si , para as amostras de SAPO-37 sintetizadas com diferentes teores de silício.

Os espectros de RMN-RAM de ^{31}P de todas as amostras de SAPO-37 apresentaram apenas um pico a -26 ppm, (figura 3) o qual é referente ao fósforo tetraédrico¹².

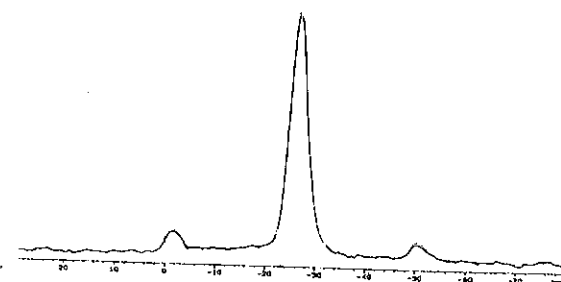


Figura 3 - Espectro de RMN-RAM de ^{31}P para o SAPO-37, com $x_g = 0,5$.

Os espectros de RMN-RAM de ^{27}Al apresentaram em todas as amostras dois picos distintos com intensidades de aproximadamente 50% cada um. Um dos picos aparece entre 34,4 e 38,7 ppm, típico de alumínio tetraédrico possivelmente de espécies $\text{Al}(\text{nP}, 4-\text{nSi})$, $\text{n}=4-3$. O outro pico aparece entre a 6,3 a 9,5 ppm, típico de alumínio octaédrico, cuja interpretação tem sido motivo de discussão na literatura: Martens¹² o atribui à pseudoboemita não reagida e outros autores sugerem que seja alumínio pertencente à rede zeolítica que esteja interagindo com moléculas de água ou com os direcionadores^{6,13}. Na figura 4 é apresentado, a título de ilustração o espectro de ^{27}Al da amostra sintetizada com $x_g = 0,5$.

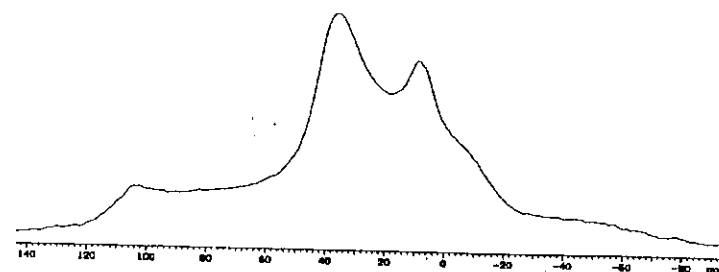
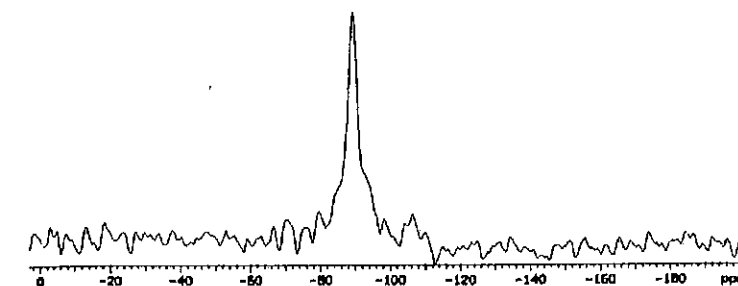


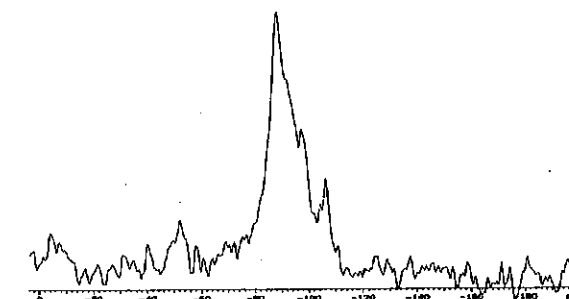
Figura 4 - Espectro de RMN-RAM de ^{27}Al para o SAPO-37 com $x_g = 0,5$.

Os espectros de ^{29}Si aparecem nas figuras 5 (a - c). A amostra sintetizada com $x_g = 0,5$, figura 5 (a), apresentou um único pico a -89 ppm, o qual correspondente ao ambiente $\text{Si}(4\text{Al})$ e uma distribuição de silício totalmente homogênea. O ambiente $\text{Si}(4\text{Al})$ em -89 ppm, segundo Martens et al.¹² pertence ao domínio SAPO. A figura 5 (b) refere-se a amostra com $x_g = 1,2$, esta amostra apresenta além do pico a -89 ppm, ela também apresenta os picos em -93 ppm, -98 ppm, -102 ppm e -106 ppm, referentes aos ambientes $\text{Si}(3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ e $\text{Si}(0\text{Al})$, respectivamente. Por fim, as amostras sintetizadas com $x_g = 1,5$, e 2,0 apresentaram além dos picos citados acima, um pico em -82 ppm referente a $\text{Si}(4\text{Al})$, que segundo Martens et al. pertence ao domínio aluminossilicato.

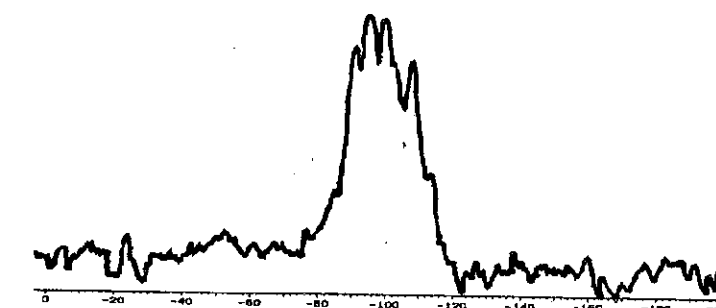
A tabela 3 apresenta a distribuição do percentual dos ambientes de silício $\text{Si}(\text{nAl})$ no SAPO-37. Este cálculo foi feito a partir das áreas sob os picos deconvoluídos dos espectros.



(a)



(b)



(c)

Figura 5 - RMN-RAM de ^{29}Si para o SAPO-37 com x_g : (a) 0,5, (b) 1,2 e (c) 1,5.

Tabela 3 - Distribuição do $\text{Si}(\text{nAl})\%$ no SAPO-37

	$\text{Si}(4\text{Al})^*$	$\text{Si}(4\text{Al})$	$\text{Si}(3\text{Al})$	$\text{Si}(2\text{Al})$	$\text{Si}(1\text{Al})$	$\text{Si}(0\text{Al})$	$\text{Si}(0\text{Al})^{**}$
x_g	-82 ♦	-89 ♦	-93 ♦	-98 ♦	-102 ♦	-106 ♦	-111 ♦
0,26	0	100	0	0	0	0	0
0,37	0	88	5	1	5	2	0
0,44	16	10	49	9	12	2	2

* $\text{Si}(4\text{Al})$ no domínio alumino-silicato,

** $\text{Si}(0\text{Al})$ em sílica amorfa

♦ = ppm

A partir dos dados da tabela 3 verifica-se que o aumento do teor de silício na mistura reacional, promove uma maior diversificação dos ambientes em que se encontram os átomos de Si na rede. A amostra com maior teor de Si tem 2% de seus átomos no ambiente Si(0Al) devido às ilhas de silício na rede zeolítica, formadas pela incorporação via modelo MS3. Resultados semelhantes foram encontrados por Martens et al.¹², segundo estes autores, os ambientes Si(3Al), Si(2Al) e Si(1Al) corresponderiam as fronteiras entre o domínio SAPO e as ilhas de silício, e o Si(0Al) corresponderia as próprias ilhas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos através da análise química, onde sugere que para altos teores de silício também ocorre a incorporação via modelo MS3. Em geral, não foi encontrada a presença de sílica amorfa nas amostras, com exceção da que possui maior teor de Si, onde foi encontrado cerca de 2%.

CONCLUSÕES

O aumento do teor de silício no sistema de cristalização do SAPO-37: (a) provoca um aumento considerável no tempo de indução e consequentemente no tempo de cristalização; (b) diminui o tamanho do cristal, indicando que o silício estaria dificultando a etapa de deposição dos nutrientes sobre os cristais; (c) para teores baixos de silício o P é substituído através do modelo MS2. Para maiores teores de silício o teor de P se mantém praticamente constante e o de Al diminui. Isso significa uma decrescente participação do modelo de substituição MS2 e crescente MS3, onde ocorre substituição simultânea do par Al + P; (d) propicia a formação dos diferentes ambientes químicos do silício Si(nAl), onde n = 0-4.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP e à CAPES pelo apoio financeiro concedido na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Wilson, S. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, vol. 104, 1146.
2. Lok, B. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, vol. 106, 6092.
3. Barthomeuf, D. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 1361.
4. Barthomeuf, D., *Appl. Catal. A: General*, **1995**, vol. 126, p. 187 - 194.
5. Briend, M. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 75, em: *New Frontiers in Catalysis* (eds. Guenzi, L. et al.), 10 th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992.
6. Saldarriaga, L. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, vol. 109, 2686.
7. Giannetto, G. (ed.), *Zeolitas, Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Edit, Caracas, 1989, 50.
8. Flanigen, E. M. et al., *Pure Appl. Chem.*, **1986**, vol. 58, 1351.
9. Szostak, R. (ed.), *Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Characterization*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 269.
10. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use*, Malabar, Robert E. Krieger Pub. Co., Reprint, 1984.
11. Ojo, A. F. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, vol. 87 (16), 2679.
12. Martens, J. A. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol 49 A, em: *Zeolites: Facts, Figures, Future.*, (eds. Jacobs, P. A. e Van Santen R. A), Proc. 8 th IZC, 1989, 215.
13. Blackwell, C. S., Patton R. L., *J. Phys. Chem.*, **1988**, vol 92, 3965

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Avaliação da Acidez de Zeólitas Beta com Diferentes Teores de Alumínio por DTP de Amônia

Alexandre M. Camiloti¹

Sérgio L. Jahn²

Nelson D. Velasco³

Luiz F. Moura⁴

Dilson Cardoso⁵

RESUMO

Amostras de zeólitas Beta, com razões Si/Al na faixa de 18-33, foram caracterizadas por Dessorção de Amônia a Temperatura Programada e avaliadas cataliticamente na reação de desproporcionamento do etilbenzeno. Observou-se que amostras com razões Si/Al maiores retém proporcionalmente maiores quantidades de amônia a temperaturas mais elevadas e possuem maior conversão por mol de alumínio. Esses resultados mostram que a redução do teor de alumínio leva a um aumento na força dos sítios ácidos da zeólita Beta.

ABSTRACT

Beta zeolite samples, with Si/Al ratios ranging from 18 to 33 were characterized by Temperature Programmed Desorption of Ammonia and had their catalytic behavior evaluated in the disproportionation of ethylbenzene. It was observed that samples with high Si/Al ratios retain proportionally higher amounts of ammonia at higher temperatures and had a higher conversion per mol of aluminum. These results show that reducing the aluminum content results in an increase in acid strength of the Beta zeolite.

1. INTRODUÇÃO

A zeólita Beta é a única zeólita de alta relação Si/Al de poros grandes com sistema tridimensional de canais¹, apresentando características como elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica que a tornam um potencial catalisador em petroquímica². Como catalisador no craqueamento do petróleo apresenta alta atividade e boa seletividade a gasolina e diesel³. Nessa reação produz grandes quantidades de olefinas, em especial as olefinas leves (C₃-C₄) bastante úteis na obtenção do metil-t-butil éter (MTBE) e metil-t-amil éter (MTAE).

São poucos os trabalhos direcionados ao estudo da acidez da zeólita Beta^{3,4,6} e somente o trabalho de Hegde e colaboradores⁴ relata o estudo da acidez da empregando a técnica de Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP-NH₃).

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a influência da razão Si/Al de zeólitas Beta na força dos sítios ácidos empregando a técnica de DTP-NH₃ e avaliação catalítica no desproporcionamento do etil benzeno.

¹ Aluno Iniciação Científica - DEQ/UFSCar

² Professor Assistente - DTPI/ CT/UFSCar

³ Pesquisador CNPQ - DEQ/UFSCar

⁴ Professor Adjunto - DEQ / UFSCar

⁵ Professor Titular - DEQ/UFSCar

2. PARTE EXPERIMENTAL

Síntese

A síntese da zeólita Beta foi realizada empregando sílica (Aerosil 380, Degussa), solução aquosa a 35% de hidróxido de tetraetilamônio, nitrato de alumínio (Aldrich), e cloreto de sódio (Smith). As sínteses foram realizadas empregando meio reacional com composição $x \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{ SiO}_2 : 0,26 \cdot y \text{ TEA}_2\text{O} : 15 \cdot y \text{ H}_2\text{O}$, onde y foi variado entre 100 e 800 de forma a obter-se razões $\text{Si}/\text{Al} = 50, 100, 200$ e 400 e $x=y/17$. A mistura reacional foi preparada à temperatura ambiente, adicionando à solução de hidróxido de tetraetilamônio: (a) a sílica, mantendo o sistema sob agitação por 15 min.; (b) a solução aquosa contendo a fonte de alumínio e sódio, sob agitação.

A cristalização da peneira molecular foi realizada em sistema estático, mantendo a mistura reacional no interior de autoclaves de aço inoxidável, providas de copos de PTFE de 50 cm^3 , a uma temperatura 413 K e pressão autôgena, por períodos de 96 h. A separação da fase sólida foi realizada por centrifugação e lavagem até $\text{pH} \approx 8$.

Caracterização

A identificação das fases presentes nos sólidos foi realizada por difração de raios-X em um difratômetro Philips PW1710, utilizando o método do pó com radiação do $\text{CuK}\alpha$. A cristalinidade foi determinada através da razão entre a intensidade do pico em $2\theta \approx 22,4^\circ$ da amostra com relação a um padrão (amostra ZB50, tabela 1). Os teores de alumínio no sólido foram determinados por Espectroscopia de Emissão de Plasma (IPC) e os de silício por diferença. A distribuição e o tamanho médio e das partículas foram determinados através da análise de no mínimo 300 partículas distribuídas em pelo menos três micrografias, obtidas com um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss DSM 960. Os espectros de Infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Nicolet modelo Magna 750.

A análise de dessorção de NH_3 foi realizada utilizando as seguintes condições: 200 mg de catalisador; ativação da amostra a 400°C por 1 h; adsorção do amônio a 150°C . Posteriormente a amostra foi mantida a 150°C por 48 h, sob fluxo de Hélio, tempo necessário para remoção do excesso de amônia fisissorvida⁵. A dessorção da amônia foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10 K/min até 600°C .

Avaliação Catalítica

O comportamento catalítico das zeólitas foi avaliada através da reação modelo de desproporcionamento de etilbenzeno. As zeólitas foram ativadas "in situ" a 400°C sob fluxo de nitrogênio seco. Os testes catalíticos foram realizados, a pressão atmosférica e a 200°C em microreator de leito fixo contendo uma mistura de 120 mg de zeólita e 300 mg de vidro moído. Os efluentes de reação foram analisados em linha por cromatografia. Nitrogênio, utilizado como gás de arraste, foi passado em um saturador contendo etilbenzeno sendo a mistura resultante alimentada ao reator. A razão $\text{N}_2/\text{E-Bz}$ utilizada foi de 18, resultando em uma fração molar de etilbenzeno (E-Bz) de 0,056 e velocidade espacial (F/W) de $33,5 \text{ g E-Bz/g zeólita h}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese

Os difratogramas de raios-X mostraram que a estrutura BEA foi a única fase cristalina formada nas condições de síntese empregadas neste trabalho. Após 96h de

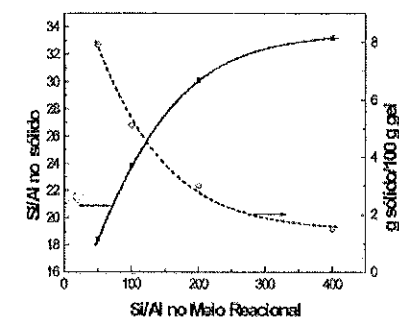


Fig. 01 - Influência da razão Si/Al na composição e rendimento da zeólita Beta

com que a razão Si/Al do sólido seja inferior a do meio reacional (figura 1).

As partículas da zeólita Beta apresentam hábito ovalado (figura 2), sendo que a diminuição do teor de alumínio no meio reacional não produz aumento acentuado no tamanho médio das partículas (tabela 1).

Tabela 01 Composição química e Características de zeólitas Beta obtidas com 96h de cristalização

Amostra	R**	cristalinidade %	Si/Al	Al/(Si+Al) %	ϕ_m (µm)***
ZB-50*	7,9	100	18,4	5,15	320
ZB-100	5,1	88	23,8	4,03	---
ZB-200	3,0	92	30,1	3,22	---
ZB-400	1,5	100	33,2	2,92	370

*ZB-X Zeólita Beta, onde X representa a razão Si/Al do meio reacional.

** Rendimento de sólido por 100 g de meio reacional

*** Diâmetro médio de partícula.

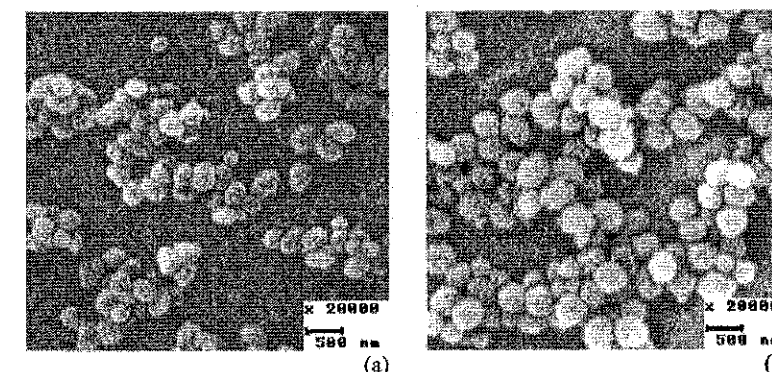


Fig. 2 Micrografias da zeólita Beta. (a) amostra ZB50 e (b) amostra ZB400 (tabela 1).

Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

Na figura 3 são apresentados resultados de DTP de amônia realizado nas amostras com diferentes teores de alumínio. Pode-se observar que o aumento da razão Si/Al das amostras leva a uma redução na quantidade de amônia dessorvida. A amostra com maior teor de alumínio (ZB50) apresentou dois picos, sendo um próximo a 365 °C e outro próximo a 395 °C, o primeiro apresentando maior intensidade. As amostras com menores teores de alumínio apresentaram somente um pico, na faixa de 400-411 °C (tabela 2). Estas amostras também apresentaram um "ombro" que fica entre 365 °C e 370 °C. Então, o deslocamento do pico, onde a amostra apresenta dessorção máxima é um indicativo de aumento na força ácida dos sítios ácidos presentes nas amostras com o aumento da razão Si/Al.

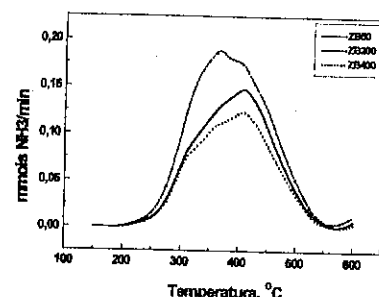


Fig. 3. Cromatogramas de DTP de amônia de zeólitas Beta com diferentes teores de alumínio.

A quantificação da amônia dessorvida foi realizada através das áreas sob os termogramas cuja unidade foi previamente quantificada por titulação da amônia efluente. Os valores utilizados foram os referentes às áreas totais e os referentes às áreas relativas à temperaturas de dessorção superiores a 380 °C, valor representativo dos máximos. Essa divisão foi feita pois segundo Hegde et al.⁴ parte da amônia adsorvida se deveria à presença de defeitos estruturais presentes na zeólita Beta e não apenas aos átomos de alumínio da rede cristalina. Na tabela 2 são apresentadas essas quantidades de amônia dessorvida em função do teor de alumínio, presente nas zeólitas, determinado por análise química. Pode-se verificar que, para todas amostras, usando os valores totais das áreas, a amônia dessorvida está em excesso de aproximadamente 100% com relação ao alumínio enquanto que para temperaturas acima de 380 °C as razões NH₃/Al ficam próximas à unidade (1,02-1,15), mostrando que existe uma boa correlação entre a quantidade de amônia dessorvida acima de 380 °C e o teor de alumínio presente nas amostras. Não se pode atribuir o excesso obtido no primeiro caso à amônia fisissorvida pois as amostras foram submetidas a 48 h de purga, a 150 °C, sob fluxo de Hélio de alta pureza, até que não mais fosse detectada a saída de amônia. O tempo de 48 h foi definido de forma que dois termogramas consecutivos, sob as mesmas condições, fossem iguais, indicando a presença apenas de material quimissorvido. Então, supõe-se que o excesso de amônia total, com relação ao alumínio, estaria adsorvida sobre defeitos estruturais⁴, existentes em grande quantidade na zeólita Beta¹.

Para reforçar a proposição acima construiu-se o histograma, mostrado na figura 4, das frações molares de amônia retida em função das temperaturas de dessorção. Os valores escolhidos das temperaturas foram aqueles situados em torno do máximo dos termogramas. Na faixa de 300-350 °C a amostra de menor razão Si/Al retém maiores quantidades de amônia. Este comportamento inverte-se para temperaturas de dessorção

na faixa de 375-450 °C, onde as zeólitas com menores teores de alumínio retém proporcionalmente maiores quantidades de amônia. Estes resultados permitem concluir que a força dos sítios ácidos está na ordem: ZB50 < ZB200 ≈ ZB400, indicando que até um certo limite um menor número de átomos de alumínio, presentes na rede da zeólita, leva a um aumento na força dos sítios ácidos.

Tabela 2 Influência do teor de alumínio na razão NH₃/Al obtido por DTP-NH₃

Amostra	Al/(Si+Al)	Tmáx., °C	NH ₃ /Al *	NH ₃ /Al **
ZB50	5,15	365 395	1,95	1,02
ZB200	3,21	- 410	2,19	1,15
ZB400	2,86	- 411	2,29	1,12

* Razão entre o total de NH₃ dessorvido e o teor de alumínio na amostra (molar)

** Razão entre o NH₃ dessorvido em temperatura acima de 380 °C e o teor de alumínio na amostra.

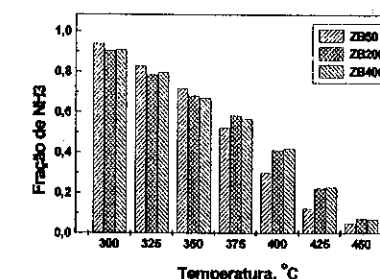


Fig. 4. Influência da temperatura sobre a fração de NH₃ adsorvido na zeólita.

Avaliação Catalítica

Utilizou-se a reação de desproporcionamento do etilbenzeno (E-Bz) como reação modelo para caracterização da acidez de Brønsted das amostras¹². Esta reação foi realizada a uma temperatura relativamente baixa (200 °C) para obter baixas conversões e assim avaliar as características intrínsecas de cada catalisador. Os únicos produtos observados foram benzeno e dietilbenzeno. Pode-se observar (figura 5) que o aumento da razão Si/Al das amostras leva a uma redução na conversão do etilbenzeno.

Observou-se ainda que a conversão aumenta gradualmente com o tempo e depois mantém-se praticamente constante. Este comportamento também foi observado por Weib e colaboradores¹⁰ e Carvalho¹¹ quando empregaram zeólitas de poros grandes para catalisar esta reação. Weib e colaboradores¹⁰ denominaram este tempo inicial de "período de indução", dependente da temperatura de reação e do tempo de contato. Nesse trabalho este período ficou em torno de 2 horas de reação, não sendo afetado pelo teor de alumínio das amostras.

Durante as duas primeiras horas de reação (período de indução) a quantidade estequiométrica de benzeno observado foi sempre superior a de etilbenzenos (figura 6), e pós o períodos de indução a razão Benzeno/DEB tende a unidade. Weib e colaboradores¹⁰ observaram comportamento semelhante para a zeólita Y. Estes autores analisaram o material ocluído nos canais da zeólita, após reação, e identificaram a presença de di-fenilmetano polialquilado. Em função destes resultados propuseram um mecanismo para explicar o período de indução e o déficit de dietilbenzenos. Inicialmente ocorreria uma reação entre duas moléculas de E-Bz, sobre um sítio

protônico (equação 1), produzindo o di-fenilmetano monoalquilado, que é mais estável devido a existência de um grupo alquila adicional. Na sequência este composto reage com uma terceira molécula de E-Bz, formando o Benzeno e um difenilmetano polialquilado (composto A). Posteriormente este composto A reage com outra molécula de E-Bz resultando na formação de DEB e regeneração do di-fenilmetano monoalquilado. Então, o excesso de benzeno formado, seria justificado pelo fato de que $k_2 > k_3$, durante o período de indução. A atividade máxima do catalisador somente irá ocorrer quando todas as suas cavidades estiverem preenchidas com di-fenilmetano polialquilados.

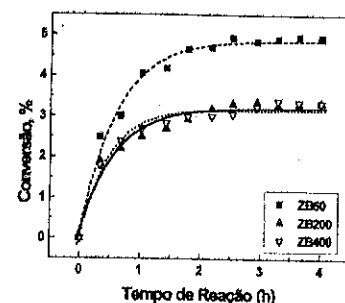


Fig. 5. Conversão do etilbenzeno em função do tempo. Condições: T=200°C

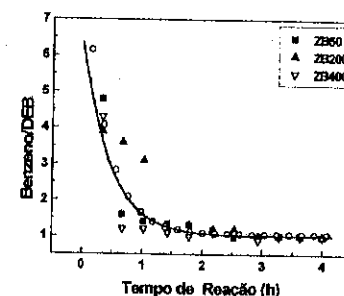


Fig. 6. Influência do tempo de reação na razão entre benzeno e etilbenzenos.

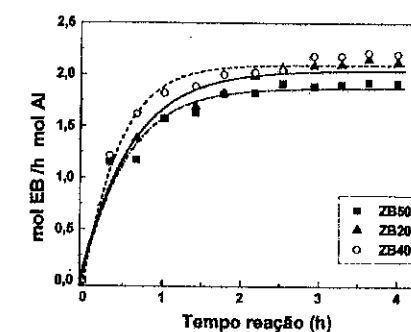
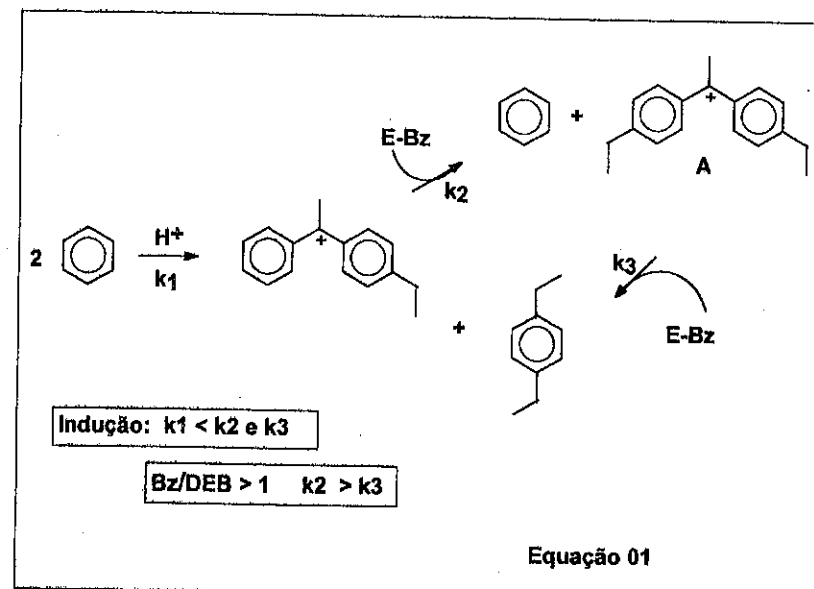


Fig. 7. Mols de etilbenzeno convertido por mol de alumínio.

Com o objetivo de se verificar a atividade intrínseca dos sítios ácidos de cada zeólita ensaiada, quantificou-se o número de mols de E-Bz convertidos por hora, em função do número de mols de alumínio presentes no catalisador. A figura 7 mostra que esses valores aumentam com a redução do teor de alumínio na zeólita e se forem comparados com os resultados de força ácida, mostrados na figura 4 pode-se concluir que esses resultados se correlacionam bem com os obtidos por DTP de amônia,

indicando que o aumento na força ácida dos sítios favorece a conversão de E-Bz.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho se constatou que o aumento da razão Si/Al no meio reacional leva a uma redução no rendimento na produção da zeólita Beta.

Zeólitas Beta apresentam sítios com maior força ácida a medida que se diminui sua razão Si/Al

Os resultados de DTP de amônia parecem ser bons indicadores para avaliação prévia do comportamento catalítico das zeólitas Beta na reação de desproporcionamento do E-Bz desde que interpretados adequadamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. M. Newsam; M.M.J. Treacy; W.T. Koetsier; C.B. Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1988, 420, 375.
- [2] J. Scherzer, *ACS Symp.*, 1984, 248, 157.
- [3] A. Corma; V. Fornés, F. Melo, J. Pérez-Pariente, *Prep. Am. Chem. Soc. Symp. Div. Petro. Chem.* 1987, 632.
- [4] S.G., Hegde; R. Kumar,.; R.N. Bhat,.; P. Ratnasamy, *Zeolites*, 9, 231, 1989.
- [5] L. F. Moura ; D. Cardoso. Tese de Doutorado. Programa Pós-Graduação em Ciência e Eng. de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. 1995.
- [6] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, J.F. Joly; E. Benazzi. *Zeolites* 1993, 13, 419.
- [7] M.A. Camblor, A. Corma; J. Pérez-Pariente. *Zeolites*, 1993, 13, 82.
- [8] M.A. Camblor; A. Mifsup; J. Perez-Pariente, *Zeolites*, 11, 792, 1991.
- [9] S. L. Jahn; P.A.P. Nascente; D. Cardoso. Em publicação
- [10] U. Weib; M. Weihe.; M. Hunge.; H.G. Karge.; J. Weitkamp. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996, 105, 973.

- [11] M.W.N.C Carvalho; D. Cardoso. Tese de Doutorado. Programa Pós-Graduação em Eng. Química. Universidade Federal de São Carlos. 1996.
 [12] H.G. Karge. *Zeolites*, 1992, 12, 94.

Estudio de la Alquilación de Tolueno con Metanol empleando Zeolitas Intercambiadas.

- J. Sepúlveda¹
- S. Magni¹
- C. Apesteguiá¹
- A. Borgna¹

Resumen

Se estudió la alquilación de tolueno con metanol sobre zeolitas tipo faujasita (X e Y) intercambiadas con metales alcalinos y alcalinos térreos. La actividad y selectividad del catalizador resultaron fuertemente dependientes de las propiedades ácido-base del sólido. Las zeolitas Mg(Ca)Y y Mg(Ca)X fueron selectivas para la alquilación del anillo aromático, siendo los isómeros del xileno los productos principales de la reacción. La formación de o-xileno fue particularmente favorecida. Las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos mostraron una baja actividad pero fueron altamente selectivas para la producción de etil-benceno y estireno. La selectividad a etil-benceno + estireno fue del 98 % para la zeolita CsX, probablemente debido a la mayor basicidad superficial exhibida por esta muestra.

Abstract

Alkylation of toluene with methanol over alkali and alkaline earth ion-exchanged X and Y zeolites was studied. The catalyst activity and selectivity were strongly dependent on the acid-base properties of the solid. The Mg(Ca)Y and Mg(Ca)X zeolites were selective for the benzene-ring alkylation and xylene isomers were the main products of the reaction. Formation of o-xylene was particularly favored. Alkali-exchanged zeolites exhibited low activity but were highly selective for the formation of ethyl benzene and styrene. The (ethyl benzene + styrene) selectivity reached 98 % on CsX zeolite, probably due to the higher surface basicity exhibited by this sample.

Introducción

Las reacciones de alquilación juegan un rol principal en la obtención de intermediarios petroquímicos, tales como etil-benceno y cumeno. A nivel industrial, las reacciones de alquilación, normalmente se llevan a cabo en fase homogénea, utilizando catalizadores tipo Friedel-Crafts¹. El reemplazo de estas tecnologías por procesos heterogéneos presenta grandes ventajas, tanto desde un punto de vista económico como ambiental².

En estos últimos años, el empleo de materiales zeolíticos como catalizadores de alquilación ha sido un tema de frecuentes investigaciones. Mientras que las zeolitas ácidas han sido extensamente estudiadas como catalizadores de alquilación, el empleo de zeolitas básicas ha recibido escasa atención. Dependiendo de las propiedades ácido-base del catalizador, la alquilación de tolueno con metanol se produce en el anillo aromático sobre catalizadores ácidos, mientras que la alquilación del grupo metilo procede sobre catalizadores básicos. Las zeolitas modificadas son potencialmente atractivas para esta reacción debido a: i) la posibilidad de modular sus propiedades ácido-base, ii) sus características estructurales y iii) la bien conocida selectividad de forma³. En este trabajo se estudia el efecto de la modificación de las propiedades ácido-base de zeolitas NaY y NaX, intercambiadas con metales alcalinos y alcalinos térreos, sobre la performance catalítica en la alquilación de tolueno con metanol.

¹ INCAPE, (FIQ-UNL-CONICET)

Experimental

Los catalizadores empleados fueron zeolitas sódicas tipo faujasita (Y, Si/Al: 2.5 y X, Si/Al: 1.25), intercambiadas con metales alcalinos y alcalinos térreos. Los intercambios fueron efectuados a 80 °C, en 4 etapas sucesivas. En todos los casos se emplearon nitratos de los metales alcalinos y alcalinos térreos, excepto en el intercambio con Cs, donde se utilizó acetato. Entre cada etapa de intercambio, las muestras fueron calcinadas en aire seco a 450 °C para favorecer la migración de los cationes Na^+ hacia posiciones más fácilmente intercambiables⁴. El contenido de los metales intercambiados fue determinado por espectrometría de absorción atómica. La superficie específica (S_g) de las muestras intercambiadas fue medida por adsorción de N_2 a -196 °C.

Los experimentos de difracción de rayos X (DRX) fueron efectuados utilizando un difractómetro Shimadzu XD-D1. Los espectros fueron registrados en el rango de 10-50° con una velocidad de barrido de 1°/min, empleando radiación Cu K α .

Las propiedades ácido-base de los catalizadores fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja (IR), empleando CO_2 como molécula sonda. Los espectros IR se obtuvieron en un espectrómetro Shimadzu FTIR 8101 M. La muestra, previamente evacuada a 500 °C, se puso en contacto con 40 torr de CO_2 . Los espectros se registraron a temperatura ambiente, luego de tratamientos consecutivos en vacío a 25, 100 y 200 °C.

La alquilación en fase gas de tolueno con metanol fue llevada cabo en un reactor de lecho fijo a 1 atm y alimentando una mezcla de relación molar tolueno/metanol= 1. La reacción fue estudiada en un rango de temperatura entre 400 y 500 °C, empleando una velocidad espacial (WHSV) de 2 h⁻¹. Los productos de reacción fueron analizados en línea por cromatografía gaseosa, utilizando una columna capilar SupelcowaxTM 10 y un detector de ionización de llama. La conversión de tolueno (X_{Tol}) fue calculada con la siguiente expresión: $X_{\text{Tol}} (\%) = [Y_{\text{Tol}} / (\Sigma Y_j + Y_{\text{Tol}})] * 100$, donde ΣY_j es la fracción molar de los productos de reacción aromáticos, incluyendo al benceno; Y_{Tol} es la fracción molar del tolueno a la salida del reactor. La selectividad hacia el producto j fue calculada según: $S_j (\%) = [Y_j / \Sigma Y_j] * 100$. La selectividad $S_{\text{Et-Bz}}$ representa la suma etil-benceno + estireno, que son los productos formados por la alquilación con metanol del grupo metilo.

Resultados y Discusión

1. Caracterización de los catalizadores.

En la Tabla 1 se resumen las principales características de las zeolitas intercambiadas. La relación de intercambio, determinada por análisis químico, fue siempre superior al 65%. En todos los casos, las zeolitas intercambiadas exhiben una disminución de los valores de S_g respecto de los valores correspondientes a las zeolitas sódicas. Se observa que la caída es más significativa a medida que aumenta el volumen del catión intercambiado.

En la Fig. 1 se presentan, a modo de ejemplo, los difractogramas correspondientes a la zeolita NaY y a las zeolitas MgY y CsY, preparadas a partir de ésta. Es importante señalar que para las zeolitas intercambiadas se observaron cambios significativos en las intensidades relativas de las líneas de difracción. Por otra parte, una disminución considerable de las intensidades de los picos fue observada para las zeolitas intercambiadas con Cs. Resultados similares fueron informados por Weitkamp et al.⁵, quienes sugirieron que las modificaciones observadas pueden ser atribuidas a los cambios en los factores de estructura y en los coeficientes de absorción de rayos X con el incremento del tamaño del catión intercambiado.

Tabla 1: Características principales de las Zeolitas Intercambiadas.

Zeolita	% Na	% Catión Int. ^(a)	Relación Int. ^(b)	S_g (m ² /g)
NaY	7.6	--	--	950
KY	0.6	12.1	92	840
CsY	2.4	29.9	68	430
MgY	1.4	3.3	81	540
CaY	0.9	5.8	88	400
HY	0.8	--	89	660
NaX	8.5	--	--	680
KX	1.2	12.9	86	470
CsX	2.5	33.8	70	370
MgX	1.2	4.0	85	--
CaX	1.0	6.5	88	--

(a) % de catión intercambiado

(b) $[(\% \text{Na}_{\text{int.}} - \% \text{Na}_{\text{final}}) / \% \text{Na}_{\text{int.}}]$

Empleando MAS-NMR, estos mismos autores mostraron que la estructura de la zeolita Y es preservada. No obstante, cuando el intercambio con Cs es parcial, como en el presente trabajo, probablemente se produce una ligera distorsión de la estructura por la incorporación de estos cationes. Esta distorsión podría también explicar las modificaciones de los diagramas de difracción de rayos X observados para la zeolita CsY.

La espectroscopia FTIR de CO_2 adsorbido fue empleada para caracterizar los sitios básicos de las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos. Luego de la adsorción de CO_2 a temperatura ambiente, las muestras fueron tratadas en vacío a temperaturas crecientes.

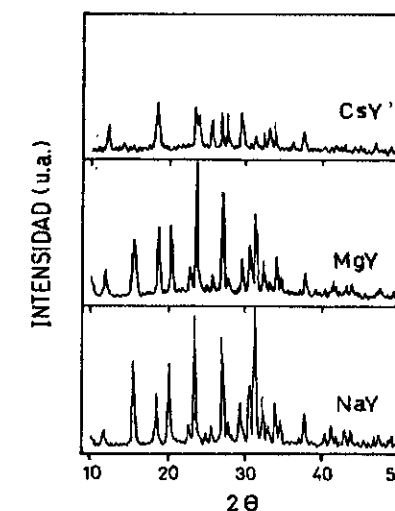


Fig. 1. Diagramas de difracción de rayos X.

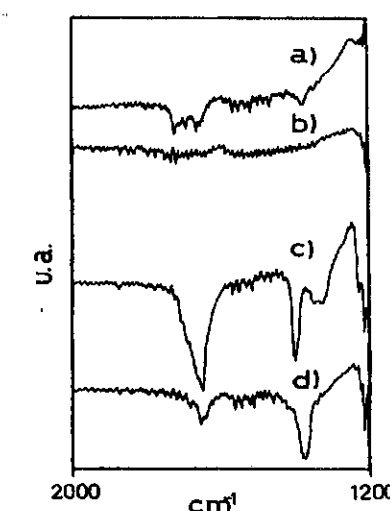


Fig. 2. Espectros FTIR de CO_2 adsorbido. a y b) NaY, evacuación a 25 y 100 °C. c y d) CsY, evacuación a 25 y 100 °C.

Los espectros IR fueron registrados al final de cada uno de estos tratamientos de evacuación. En la Fig. 2 se presentan los espectros normalizados de CO₂ adsorbido, luego de tratamientos en vacío a 25 y 100 °C, obtenidos para las zeolitas NaY (espectros *a* y *b*) y CsY (espectros *c* y *d*). Para la muestra NaY, luego de la adsorción de CO₂ y subsecuente evacuación a 25 °C, se observan una serie de bandas débiles (Fig. 2, espectro *a*) a 1720, 1656, 1560, 1510 y 1369 cm⁻¹. Las bandas en las regiones de 1510-1560 y 1360-1400 cm⁻¹ han sido atribuidas a especies de carbonato monodentado^{6,7}, mientras que las bandas a 1710, 1660, 1610-1630 y 1320-1340 cm⁻¹ a especies de carbonato bidentado^{6,9}. Por lo tanto, ambas especies estarían presentes en el caso de la NaY. La banda a 1710 cm⁻¹ también fue atribuida a una especie bicarbonato⁹. Un tratamiento en vacío a 100 °C (Fig. 2, espectro *b*) fue suficiente para eliminar las bandas de CO₂ adsorbido, indicando que los centros de adsorción son sitios básicos débiles. Para la muestra CsY, luego de la evacuación a 25 °C, se observan bandas significativamente más intensas que en el caso de la NaY, ubicadas a 1646, 1396, 1343 y 1321 cm⁻¹ (Fig. 2, espectro *c*). Estas bandas pueden atribuirse a la presencia de carbonato bidentado. Luego de la evacuación a 100 °C (Fig. 2, espectro *d*), se observan dos bandas relativamente intensas a 1657 y 1377 cm⁻¹, indicando que aún existen especies adsorbidas. La banda a 1377 cm⁻¹ se conserva, aunque disminuida en intensidad, incluso luego de un tratamiento en vacío a 200 °C. Estos resultados indican una mayor concentración y fuerza básica de los sitios presentes en la zeolita CsY que en la NaY. Los resultados correspondientes a la KY mostraron que esta zeolita posee una basicidad intermedia con respecto a la de las zeolitas NaY y CsY. Un orden de basicidad similar fue obtenido para la serie preparada a partir de la zeolita NaX.

2. Actividad y selectividad catalíticas.

Los resultados de actividad catalítica en la alquilación de tolueno con metanol a 450 °C se resumen en la Tabla 2. La zeolita protónica (HY), tomada como referencia, posee una elevada actividad y alquila selectivamente el anillo aromático, dado que se detectaron sólo trazas de etilbenceno y estireno. Los xilenos (Xy) fueron los principales productos de la reacción, observándose una distribución de isómeros cercana a la del equilibrio termodinámico: p-Xy: 22.5 %, m-Xy: 50.0 % y o-Xy: 27.5 %¹⁰. Compuestos alquilados superiores, tri y/o tetrametilbencenos (C₉⁺), y benceno fueron producidos en menores proporciones. Una ligera desactivación fue observada durante el curso de la reacción, atribuible a la formación de coque.

2.1 Zeolitas intercambiadas con metales alcalinos térreos.

Las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos térreos, preparadas a partir de la NaY, producen exclusivamente la alquilación del anillo bencénico. La MgY posee una actividad comparable a la de la zeolita HY, desactivándose ligeramente durante la reacción. En la Fig. 3 se presenta la evolución de las selectividades durante el transcurso de la reacción. En comparación con la performance de la zeolita HY, la selectividad a benceno (S_{Bz}) resultó fuertemente disminuida, mientras que la selectividad a xilenos fue ligeramente menor. Consecuentemente, se produjo un incremento de la selectividad a C₉⁺. Como se observa en la figura, al inicio de la reacción, la distribución de xilenos no es significativamente diferente a la del equilibrio termodinámico. No obstante, durante el transcurso de la reacción se verificó un incremento de la selectividad a orto- y para-xileno, obteniéndose la siguiente distribución de xilenos al final de la experiencia: p-Xy: 33.0 %, m-Xy: 40.0 % y o-Xy: 27.0 %. La zeolita CaY presentó un comportamiento catalítico similar a la MgY. La actividad catalítica permaneció relativamente estable a lo largo de la experiencia. La distribución de xilenos fue la

siguiente: p-Xy: 31.6 %, m-Xy: 33.0 % y o-Xy: 35.4 %, valores aún más alejados de la distribución de equilibrio que los exhibidos por la MgY, especialmente por la baja concentración de m-Xileno.

Tabla 2. Ensayos de actividad catalítica. Alquilación de tolueno con metanol. T= 450 °C.

Zeolita	X _{tot} (%)	Selectividades (%)				Isómeros de Xilenos (%)		
		S _{Bz}	S _{Xy}	S _{C9⁺}	S _{Bz}	p-Xy	m-Xy	o-Xy
NaY	0.9	6.0	88.5	5.5	--	20	23	57
KY	2.0	64.6	31.4	3.2	0.8	25	17	58
CsY	2.6	88.0	12.0	--	--	23	18	59
MgY	52.2	--	54.8	43.9	1.3	23.5	51.9	24.6
CaY	26.6	--	44.9	53.7	1.4	31.6	33	35.4
HY	58.8	--	58.5	18.8	22.7	22	52	26
NaX	5.0	--	76.7	23.3	--	23	19	58
KX	0.15	55.1	44.9	--	--	--	--	--
CsX	2.5	98.0	--	--	2.0	--	--	--
MgX	2.5	4.5	95.5	--	--	23	21	56
CaX	1.8	--	84.0	15.0	1.0	21	20	59

La zeolita X intercambiada con metales alcalinos térreos conduce a sólidos considerablemente menos activos. Las conversiones iniciales de las zeolitas MgX y CaX son más de un orden de magnitud menores que los valores correspondientes a las zeolitas MgY y CaY. Ambas zeolitas producen principalmente xilenos. No obstante, mientras que la CaX alquila selectivamente el anillo bencénico, la MgX produce cantidades detectables de etil-benceno y estireno, es decir, comienza a observarse la alquilación del grupo metilo (alquilación lateral). Con respecto a la distribución de xilenos, se obtiene un aumento importante de la o-selectividad para ambas zeolitas.

En síntesis, el intercambio iónico con metales alcalinos térreos conduce a zeolitas que producen selectivamente alquilación en el anillo, lo cual es característico de la presencia de sitios ácidos. La alquilación ácida procede en tres etapas^{10,11}: i) formación del ión metoxonio, ii) reacción entre este ión y el tolueno, iii) donación de un H⁺ del xileno cargado positivamente a la zeolita. Este mecanismo requiere la presencia de sitios ácidos de Brønsted, ya que tanto los sitios fuertes como débiles son capaces de donar H⁺, permitiendo la formación del ión metoxonio. La concentración del ión metoxonio, y en consecuencia la actividad catalítica, depende de la disponibilidad y fuerza de los H⁺ presentes. El potencial electrostático debido a los iones divalentes (Mg²⁺ y Ca²⁺) disocia el H₂O adsorbida, generando grupos OH estructurales. Estos OH estructurales son los sitios ácidos de Brønsted. Empleando FTIR, Ward¹² demostró que las zeolitas MgY y CaY son capaces de adsorber piridina tanto coordinativamente (sitios ácidos de Lewis) como en forma de ión piridinio (sitios ácidos de Brønsted) y que la concentración de los sitios ácidos de Brønsted se incrementa al disminuir el radio del catión e incrementarse el potencial electrostático. Consecuentemente, es esperable una mayor acidez en el caso de la zeolita intercambiada con Mg. Esto es efectivamente lo que sugieren nuestros resultados, dado que la actividad catalítica de la zeolita MgY es comparable a la de la HY (zeolita ácida) y mayor que la de la CaY.

Recientemente, Xie et al.¹³, informaron la coexistencia de sitios ácidos de Lewis, básicos de Lewis y ácidos de Brønsted en zeolitas X intercambiadas con metales alcalinos térreos, empleando adsorción de pirrol y piridina. No obstante, la cantidad de sitios ácidos de

Brönsted es relativamente baja. Por otra parte, es bien conocido el mayor carácter básico de la zeolita X respecto de la Y¹⁴. Estos hechos explican la drástica disminución de la actividad catalítica exhibida por las zeolitas MgX y CaX, así como la obtención, aunque en muy bajas proporciones, de productos provenientes de la catálisis básica.

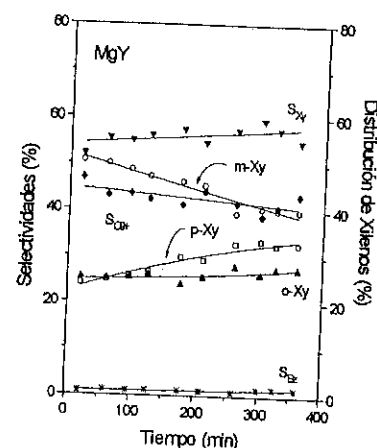


Fig 3. Curvas de selectividad vs. tiempo
Zeolita: MgY, T= 450 °C.

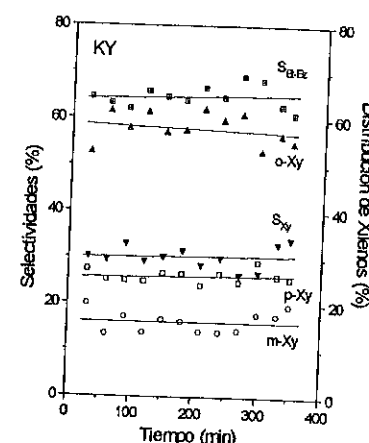


Fig 4. Curvas de selectividad vs. tiempo
Zeolita: KY, T= 450 °C.

En la alquilación del anillo aromático, las posiciones orto y para son las favorecidas. La subsecuente isomerización producida sobre catalizadores ácidos conduce a una distribución de xilenos cercana a la de equilibrio. Hattori y Shiba¹⁵, clasificaron a las zeolitas en tres clases, según que los centros ácidos superficiales fueran: i) centros ácidos de Brönsted fuertes, ii) centros ácidos de Brönsted intermedios, iii) centros ácidos de Brönsted débiles. Los sitios ácidos de la zeolita HY, la cual pertenece al primer grupo, pueden isomerizar rápidamente los xilenos, conduciendo a una distribución de los mismos cercana a la del equilibrio. El mayor carácter ácido es también evidenciado por mayor selectividad a benceno, el cual provendría de la transalquilación y/o craqueo del tolueno. Para las zeolitas intercambiadas, la disminución de la acidez reduce la isomerización a m-xileno, conduciendo a un incremento significativo de la o-selectividad, y al mismo tiempo, inhibe la transalquilación y/o craqueo del tolueno, disminuyendo la selectividad a benceno.

2.2 Zeolitas intercambiadas con metales alcalinos.

Las zeolitas que poseen metales alcalinos (Na, K y Cs) como cationes de compensación, presentan un comportamiento catalítico marcadamente diferente que las zeolitas intercambiadas con Mg y Ca. En todos los casos, se observa una baja actividad catalítica. De esta serie, la única zeolita que alquila selectivamente el anillo fue la NaX. No obstante, es importante recordar que esta es una muestra comercial que podría contener cationes divalentes como impurezas. La presencia de estos cationes generarían los sitios ácidos necesarios. Las zeolitas intercambiadas con K y Cs, producen etil-benceno + estireno en cantidades significativas. Durante el curso de la reacción, no se observó ninguna disminución de la actividad catalítica. La Fig. 4 muestra la evolución de las selectividades

durante la alquilación de tolueno con metanol para la muestra KY. Los valores de S_{Bz} y S_{Cs} no han sido representados, dado que ambos son muy bajos. Los productos mayoritarios son etil-benceno y estireno, aunque también se obtienen cantidades relativamente importantes de xilenos, (S_{Xy} = 31.4 %). La distribución de isómeros está completamente alejada de la distribución isomérica de equilibrio termodinámico, observándose un aumento de la producción de o-xileno respecto de los otros isómeros. Este carácter orto-selectivo ya ha sido señalado en la literatura¹⁶. La zeolita CsY es aún más selectiva para alquilar el grupo metilo, alcanzándose valores de S_{Et-Bz} cercanos al 90 %. La zeolita CsX produce casi exclusivamente la alquilación del metilo, conduciendo a la máxima selectividad a etil-benceno + estireno (S_{Et-Bz} = 98 %). El mejor desempeño de las zeolitas intercambiadas con Cs para la producción de etil-benceno y estireno ya ha sido observado por otros autores^{17,18}. En todos los casos, el estireno es obtenido en mayores proporciones que el etil-benceno. El comportamiento de la zeolita KX sigue un comportamiento similar al de la zeolita KY, aunque exhibiendo una actividad catalítica extremadamente baja.

En definitiva, nuestros resultados muestran que en la alquilación de tolueno con metanol, el grupo metilo es selectivamente alquilado en presencia de zeolitas básicas. El mecanismo de alquilación involucraría en este caso las siguientes etapas: i) el metanol se deshidrogena a formaldehído, ii) el formaldehído reacciona con el tolueno para formar estireno, iii) el estireno se hidrogena a etil-benceno con el H_2 generado en la primera etapa. La reacción superficial entre el tolueno adsorbido y el formaldehído, la cual sería la etapa limitante de la reacción, requiere que los sitios básicos O⁻ del catalizador activen el grupo metilo¹⁹. Itoh et al.²⁰, informaron que la adición de un catión ácido a una zeolita básica aumenta la alquilación de cadena lateral. Dado que la adsorción del tolueno sobre centros básicos es sumamente débil, la presencia de sitios ácidos es necesaria para estabilizar el tolueno adsorbido a través de un enlace π con el anillo aromático. De esta manera, la acción cooperativa de sitios ácidos y básicos es de fundamental importancia: mientras los sitios básicos definen la selectividad, los sitios ácidos adsorben y estabilizan el tolueno. Sin embargo, una fuerza óptima de los sitios ácidos es requerida, dado que la presencia de sitios ácidos de mayor fuerza conducirán a la alquilación del anillo. En línea con los resultados de FTIR presentados, que muestran un aumento del carácter básico a medida que aumenta el tamaño del catión alcalino intercambiado, las experiencias de actividad catalítica muestran que sólo las zeolitas intercambiadas con K y Cs son capaces de producir selectivamente etil-benceno y estireno, sugiriendo la existencia de un adecuado balance de sitios ácidos y básicos. Este balance sería óptimo para las zeolitas intercambiadas con Cs, dado que sólo en este caso se obtienen selectividades a etil-benceno + estireno cercanas al 100 %.

Conclusiones

La modificación de las propiedades ácido-base de las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos y alcalinos térreos es evidenciada por los cambios de selectividad observados en la alquilación de tolueno con metanol. Las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos térreos producen selectivamente la alquilación del anillo aromático, indicando la existencia de sitios ácidos de Brönsted. No obstante, el aumento de selectividad a orto-xileno sugiere que los sitios poseen una fuerza ácida intermedia. La existencia de sitios básicos en las zeolitas intercambiadas con K y Cs es evidenciada tanto por las experiencias de adsorción de CO_2 como por el aumento de selectividad a etil-benceno + estireno. Los valores de S_{Et-Bz} cercanos al 100 % obtenidos para las zeolitas

césicas sugieren que para estas zeolitas existe un adecuado balance entre los sitios básicos y ácidos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado dentro del marco del Proyecto de Cooperación con JICA (Japan International Cooperation Agency), y ha sido financiado por la Universidad Nacional del Litoral (Programa CAL+D 94-95). Los autores agradecen a H. Cabral por la realización de las experiencias de FTIR.

Bibliografia

- (1) G.A. Olah, in "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. I-IV, Interscience, 1964.
- (2) F.G. Dwyer, in "Catalysis of Organic Reactions, (W.R. Moser, Ed.), M. Dekker, Vol. 5, 39, 1981.
- (3) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. and Catal.* Vol. 51, 225 (1989).
- (4) J. Ward, in "Appl. Industrial Catalysis", (B. Leach, Ed.), Vol. 3, Ch. 9, 1984.
- (5) J. Weitkamp, S. Ernst, M. Hunger, T. Röser, S. Huber, U.A. Schubert, P. Thomasson and H. Knözinger, *Stud. Surf. Sci. and Catal.* Vol. 101, 731 (1996).
- (6) R. Philipp and K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.*, 96, N° 22, 9035 (1992).
- (7) T. Kanno and K. Kobayashi, in "Acid-Base Catalysis II", (H. Hattori, M. Misono and Y. Ono, Eds.), Kodasha, Elsevier, 207, 1994.
- (8) C. Monterra, G. Chiotti, F. Boccuzzi and S. Coluccia, *J. Catal.*, 51, 299 (1978).
- (9) A.A. Davydov, M.L. Shepot'Ko and A.A. Bodneva, *Kinet. Catal.*, 35, N° 2, 272 (1994).
- (10) W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young, B. Weinstein and S.A. Butter, *J. Catal.*, 67, 159 (1981).
- (11) H. Vinek, M. Derewinski, G. Mirth and J.A. Lercher, *Appl. Catal.*, 68, 277 (1991).
- (12) J.H. Ward, *J. Catal.*, 10, 34 (1968).
- (13) J. Xie, M. Huang and S. Kaliaguine, *Catal. Lett.*, 29, 281 (1994).
- (14) D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 88, 42 (1984).
- (15) H. Hattori and T. Shiba, *J. Catal.*, 12, 111 (1968).
- (16) A.P. Bentes Jr., C.O. Veloso y J.L.F. Monteiro, *Actas XV Simp. Iberoam. Catal.*, Vol. 1, 275, 1996.
- (17) P.E. Hathaway and M.E. Davis, *J. Catal.*, 119, 497 (1989).
- (18) J. Engelhardt, J. Szanyi and J. Valyon, *J. Catal.*, 107, 296 (1987).
- (19) H. Itoh, A. Miyamoto and Y. Murakami, *J. Catal.*, 64, 284 (1980).
- (20) H. Itoh, T. Hattori, T. Suzuki, A. Miyamoto and Y. Murakami, *J. Catal.*, 72, 170 (1981).

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Estudo das Condições de Tratamento de Catalisadores Zeolíticos com Acetilacetona para análise por RMN no Estado Sólido

Rosana G. G. Marques¹
Eduardo F. S. Aguiar²
Rosane A.S. San Gil³
Sonia M.C. Menezes¹

RESUMO

Amostras de zeólita Y com diferentes graus de tratamento hidrotérmico e lixiviação ácida, assim como amostras de zeólita Y tratadas com sulfato de amônio e terras raras, e amostras de argilas ácidas comerciais, foram complexadas com solução de acetilacetona (acac) a temperatura ambiente. Foram variados o tempo de complexação (1 a 168 horas) e a razão zeólita/solução de acac (0,50 e 0,33 g/ml). A zeólita de partida, as zeólitas tratadas com sulfato de amônio e terras raras e as argilas ácidas, não foram, em princípio, afetadas pelo tratamento com acac, mesmo após 168 horas de reação. Os resultados obtidos são discutidos em função do tempo de complexação, extração de alumínio estrutural e não estrutural e características das amostras de zeólitas estudadas.

ABSTRACT

Samples of zeolite Y with different degrees of hydrothermal treatment and acid washing, as well as other zeolite Y series exchanged with ammonium sulfate and rare earths and also two samples of commercial acid clays were complexed with a solution of acetylacetone (acac) at ambient temperature. The time of complexation and the ratio zeolite/acac sol. (0.50 and 0.33 g/ml) were varied. Both parent zeolites of the 2 series studied as well as the ones exchanged with ammonium sulfate and rare earth and the acid clays were, in principle, not affected by the acac solution, even after 168 hours of impregnation. Correlation between complexation time, extraction of framework and non framework aluminum and the characteristics of the zeolite samples studied were also discussed.

INTRODUÇÃO

O conhecimento da coordenação do alumínio presente em aluminossilicatos é de grande importância para o entendimento de suas propriedades ácidas e catalíticas. Nas

¹ Divisão de Química, Centro de Pesquisas da Petrobras

² Divisão de Catálise, Centro de Pesquisas da Petrobras

³ Instituto de Química da UFRJ & CCBS da Uni-Rio

duas últimas décadas a espectroscopia de RMN no estado sólido de ^{27}Al , com rotação no ângulo mágico, tornou-se uma das ferramentas mais importantes para o estudo desses catalisadores, devido à sua característica de fornecer, de forma direta, informações sobre o ambiente local do alumínio nesses materiais^{1,2}.

A aplicação da RMN para a determinação quantitativa de espécies de Al presentes na rede e fora da rede cristalina, muitas vezes não fornece resultados com boa correlação com os obtidos pela RMN de ^{29}Si . Isto se deve à presença de Al^{IV} com simetria distorcida, assim como de Al^{V} , externos à rede cristalina, o que faz com que os sinais sejam alargados, devido às interações quadrupolares de segunda ordem.

A acetilacetona (acac) tem sido utilizada como agente de complexação para a visualização do alumínio "invisível ao RMN", através da formação de complexos octaédricos com alta simetria com esse reagente de complexação³. Encontram-se na literatura alguns exemplos sobre a utilização de acetilacetona como agente de extração de fases amorfas de sílica-alumina, presentes como impurezas em zeólitas⁴, porém a influência da acetilacetona nos sítios de Al da rede zeolítica, em função das condições da reação de complexação, ainda não está totalmente estabelecida. Por esta razão, é preciso definir em que condições e para que tipos de zeólitas ou argilas este método de complexação pode ser utilizado quantitativamente para a determinação de alumínio fora da rede.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos na complexação de amostras de zeólitas Y após tratamento hidrotérmico e lixiviação ácida, assim como de amostras de zeólita trocada com sulfato de amônio e terras raras e amostras de argilas ácidas. Com o objetivo de determinar as condições críticas, a partir das quais poderia ocorrer o ataque do agente de complexação aos sítios de alumínio estrutural (e portanto perder a validade como determinação quantitativa do teor de alumínio fora da rede), presentes tanto nas amostras de zeólita (Al^{IV}) quanto nas amostras de esmectitas ($\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$), foram avaliados os parâmetros tempo de complexação (1, 3, 24 e 168 horas) e razão substrato/solução complexante (0,33 e 0,50 g/cm³).

EXPERIMENTAL

As análises químicas, razões Si/Al e estimativa do teor de Al não estrutural das amostras de zeólita Y (NaY-A) desaluminizadas por tratamento hidrotérmico e lixiviação ácida, assim como as amostras de zeólita Y trocadas com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e com terras raras, e as amostras de argilas ácidas, estão sumarizadas na Tabela I. Para a obtenção das amostras desaluminizadas com diferentes teores de alumínio dentro e fora da rede cristalina, foram realizados tratamentos combinados em série: tratamentos hidrotérmicos (série USY) seguidos de lixiviações ácidas (série ADZ). A série PP400 consiste de amostras comerciais de zeólita Y (NaY-B), após tratamentos com sulfato de amônio para obtenção de amostras com dois níveis de troca com amônia (amostras 661 e 662) de uma trocada com terras raras (amostra 663). As argilas ácidas são amostras comerciais fornecidas pela Aldrich (K-10) e Fulmont (F).

Na reação de complexação, 2 ou 3 ml da solução de acac em etanol (38% v/v) foram adicionados a 1g de zeólita ou argila. As reações de complexação foram executadas em frascos hermeticamente fechados, à temperatura ambiente. Foram realizadas quatro

séries de experimentos, variando-se o tempo de contato do substrato com o complexante, de 1 hora até 168 horas. Decorrido o tempo de complexação estabelecido, o solvente foi retirado à temperatura ambiente, durante 90 minutos sob fluxo de nitrogênio e durante 12 horas em estufa a vácuo. Todas as amostras foram em seguida hidratadas por 24 horas em sistema fechado com umidade relativa constante de 38% e mantidas em freezer.

Tabela I - Características dos catalisadores estudados

amostra	% Na ₂ O	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	Si/Al global	Si/Al estrut. ^c	Al não estrut. teórico ^d
NaY-A ^a	12,8	20,1	66,7	2,81	2,6	-
USY-1 ^a	0,08	22,9	76,6	2,80	4,9	42,9
ADZ-1 ^a	0,05	18,2	81,7	3,80	5,2	26,9
USY-2 ^a	0,09	19,6	80,2	3,50	10,1	65,3
ADZ-2 ^a	0,07	7,0	92,8	11,2	10,5	-
USY-3 ^a	0,03	6,2	92,9	12,7	30,7	58,6
ADZ-3 ^a	0,04	2,9	96,3	27,8	24,4	-
NaY-B ^a	12,5	20,5	66,6	2,87	2,7	-
PP400661	3,50	-	-	2,80	2,8	-
PP400662	5,78	-	-	2,80	2,8	-
PP400663	7,01	-	-	2,80	3,0	-
argila K-10 ^b	<0,01	15,7	78,0	4,40	-	-
argila F ^b	<0,01	10,2	83,6	7,21	-	-

(a) resultados obtidos por fluorescência de raios-X (ref. 5)

(b) resultados obtidos por espectroscopia de emissão por plasma

(c) resultados obtidos por RMN-MAS ^{29}Si

(d) obtido a partir da relação: $\text{NFA}(\%) = \{1 - [(\text{Si}/\text{Al})_{\text{global}}/(\text{Si}/\text{Al})_{\text{estrut.}}]\} \times 100$

Os espectros de RMN no estado sólido de ^{27}Al e ^{29}Si foram obtidos em espectrômetro Varian, modelo VXR-300 (7,05 Tesla), na frequência de 59,6 MHz e 78,2 MHz, resp.. Foi utilizada uma sonda para amostras sólidas CP/MAS com rotor de zircônia de 7 mm, e velocidade de rotação de 7 kHz para o Al e 3 kHz para o Si.

Condições de aquisição dos espectros de RMN-MAS: ^{27}Al , duração do pulso ($-\pi/12$)-0,7 μs ; largura espectral-50 kHz; tempo de aquisição-0,05 s; intervalo entre os pulsos-0,2s; número de acumulações-10000. Foi usada como referência para os deslocamentos químicos nos espectros de Al uma amostra de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0 ppm). ^{29}Si , pulso ($\pi/2$)-7,5 μs ; largura espectral-50kHz, intervalo entre os pulsos 20s; número de acumulações-500. Foi usada como referência para os deslocamentos químicos nos espectros de Si uma amostra de caulim (-91,5 ppm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a zeólita NaY-A e para a série USY estão apresentados na Tabela II.

A determinação da relação Si/Al estrutural através das análises de RMN-MAS de ^{29}Si permitiram evidenciar que a acetilacetona não reagiu com o alumínio estrutural presente na amostra de partida, mesmo após 168 horas de reação.

Tabela II - Percentuais de Al^{IV} e Al^{VI} obtidos para a zeólita de partida NaY-A e amostras da série USY, com variação do tempo de complexação.

amostra	tempo de complexação ^a (h)	% Al^{IV} (95 a 35 δ)	% Al^{VI} (35 a -50 δ)	Si/Al estrut. ^b
NaY-A	-	98,7	1,3	2,6
	1	99,2	0,8	-
	3	98,5	1,5	-
	24	98,9	1,1	-
	168	98,6	1,4	-
USY-1	-	59,1	40,9	4,9
	1	52,5	47,5	-
	3	50,5	49,5	-
	24	54,4	45,6	5,0
	168	46,7	53,3	-
USY-2	-	50,3	49,7	10,1
	1	37,2	62,8	-
	3	39,4	60,6	-
	24	47,2	52,8	11,9
	168	32,5	67,5	10,0
USY-3	-	72,6	27,4	30,7
	1	48,2	51,8	-
	3	46,9	53,1	-
	24	46,1	53,9	27,7
	168	33,8	66,2	28,2

(a) conc. amostra: 0,50 g/ml solução de acac.

(b) obtido por RMN-MAS ^{29}Si

Pode-se notar um aumento discreto no valor do Al^{VI} para as amostras USY-1, USY-2 e USY-3 com o tempo de complexação na faixa de 1 a 24 horas. Por outro lado, após 168 horas de reação a complexação foi bastante efetiva, tendo sido alcançado o valor teórico de Al não estrutural presente, estimado a partir das razões Si/Al calculadas através da análise química e através dos espectros de RMN-MAS de ^{29}Si .

Por exemplo, para a amostra USY-2, cuja análise química indicou a presença de 19,6% de Al_2O_3 , a porcentagem de Al^{VI} após 3 horas de reação foi da ordem de 60%, e de aproximadamente 67% após 168 horas de reação, enquanto a quantidade estimada de Al não estrutural foi da ordem de 65%.

Os resultados de teor de Al^{IV} e Al^{VI} , obtidos para a série ADZ, com variação do tempo de complexação e da concentração de solução de acac presente, estão indicados na Tabela III.

Tabela III - Percentuais de Al^{IV} e Al^{VI} obtidos para as amostras da série ADZ, com variação da razão catalisador/sol. acac e do tempo de complexação.

amostra	concentração (g/ml sol. acac)	tempo de complexação (h)	% Al^{IV} (95 a 35 δ)	% Al^{VI} (35 a -50 δ)	Si/Al estrut. ^a
ADZ-1	-	-	70,3	29,7	5,2
	0,50	1	56,9	43,1	-
	0,50	3	51,7	48,3	-
	0,50	24	58,6	41,4	4,5
	0,50	168	51,0	49,0	4,4
ADZ-2	-	-	83,3	16,7	10,5
	0,50	1	64,0	36,0	-
	0,50	3	64,6	35,4	-
	0,50	24	64,7	35,3	-
	0,50	168	64,1	35,9	-
	0,33	1	68,5	31,5	-
	0,33	3	67,9	32,1	-
	0,33	24	67,4	32,6	-
	0,33	168	64,7	35,3	-
ADZ-3	-	-	71,5	28,5	24,4
	0,50	1	55,3	44,7	-
	0,50	3	67,0	33,0	-
	0,50	24	57,9	42,1	-
	0,50	168	59,0	41,0	25,0
	0,33	1	55,8	44,2	-
	0,33	3	52,0	48,0	-
	0,33	24	56,4	43,6	-
	0,33	168	58,8	41,2	24,6

(a) obtidos a partir dos espectros de RMN-MAS de ^{29}Si

Não foram observadas variações significativas nos teores de Al^{VI} para as amostras dessa série, tanto quando se variou o tempo de reação de 1 a 168 horas, quanto com variação da relação massa de catalisador/volume de solução de acac, de 0,5 e 0,33 g/ml. Houve, no entanto, variação significativa nos teores de Al^{IV} presentes na amostra não complexada, em relação às amostras após complexação, nos diferentes tempos experimentados, o que evidencia a presença de sítios de Al não estrutural nesta série de catalisadores zeolíticos.

As análises dos espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{27}Al das amostras de zeólita Y (NaY-B), submetidas a tratamento com sulfato de amônio e troca com terras raras, assim como das amostras comerciais de argilas ácidas do tipo montmorilonita, cujos resultados encontram-se na Tabela IV, evidenciaram a inércia desses Tabela IV- Percentuais de Al^{IV} e Al^{VI} obtidos para as amostras de zeólita da série PP400 e amostras de argilas ácidas comerciais, com variação do tempo de complexação.

amostra	tempo de complexação ^a (h)	% Al^{IV} (95 a 35 δ)	% Al^{VI} (35 a -50 δ)
NaY-B	-	98,3	1,7
	1	100,0	-
	168	98,3	1,7
PP40661	-	99,1	0,9
	1	100,0	-
	168	99,5	0,5
PP40662	-	99,4	0,6
	1	100,0	-
	168	98,7	1,3
PP40663	-	98,3	1,7
	1	99,2	0,8
	168	98,3	1,7
K-10 [®]	-	31,8	68,2
	1	34,1	65,9
	168	30,6	69,4
F [®]	-	3,3	96,7
	1	10,3	89,7
	168	7,0	93,0

(a) conc. amostra: 0,50 g/ml de solução de acac.

materiais frente ao tratamento com acac, assim como a ausência de alumínio não estrutural nestas amostras.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com as diferentes amostras estudadas pode-se concluir que:

. nas condições experimentais seguidas, a acetilacetona não reagiu, nem com o alumínio presente na rede cristalina das amostras NaY e tratadas com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e terras raras, nem com o alumínio presente em substituição isomórfica nas argilas ácidas K-10 e F;

. para a série de zeólitas submetidas a lixiviação ácida, não houve variação sensível na quantidade de Al complexado, tanto com variação do tempo de reação quanto com variação da quantidade de solução complexante;

. no caso das amostras de zeólita Y após tratamento hidrotérmico, a reação com acetilacetona, realizada com 168 horas de tratamento a temperatura ambiente, permitiu alcançar, dentro do erro experimental, o valor de Al não estrutural estimado a partir das razões Si/Al globais e de rede. Sugere-se que o tempo de contato mais longo com a solução de acetilacetona (superior a três horas) propicie a complexação do Al não estrutural que esteja localizado em pontos de difícil acesso no interior da zeólita.

REFERÊNCIAS

- (1) BOSÁCEK, V.; Freude, D.; Frohlich, T.; Pfeifer, H.; Schmiedel, H. *J. Colloid Int. Sci.* **85**: 502-07 (1982)
- (2) FREUDE, D.; Frohlich, T.; Pfeifer, H.; Scheler, G. *Zeolites* **3**: 171-177 (1983)
- (3) BUCKERMANN, W. A.; Huong, C. B.; Fajula, F.; Gueguen, C. *Zeolites* **13**: 448-58 (1993)
- (4) SANZ, J.; Fornés, V.; Corma, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84**: 3113-119 (1988)
- (5) SOBRINHO, E. V. Preparação e caracterização da zeólita Y com alto teor de silício obtida por desaluminização em série. Tese de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo (1993)

Alexandre B. Gaspar¹
 Carlos André de C. Perez¹
 Lídia Chaloub Diegues¹

RESUMO

Catalisadores Cr/SiO₂ com teores de 1 e 3% Cr e diferentes tempos de impregnação foram analisados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Verificou-se redução de espécies superficiais Cr⁶⁺ para Cr³⁺ em função da exposição à radiação em todas as amostras. A análise de padrões de CrO₃ e Cr₂O₃ não revelou variação na energia de ligação do Cr 2p_{3/2}. Foi desenvolvida uma metodologia que permite acompanhar o estado dinâmico da superfície dos catalisadores durante a análise, baseada na decomposição do espectro do Cr 2p nas frações de Cr⁶⁺ e Cr³⁺. Os catalisadores apresentaram diferentes redutibilidades, refletidas nas frações de Cr⁶⁺ obtidas. O catalisador com menor teor de cromo apresentou maior fração inicial de Cr⁶⁺, entretanto, mostrou maior fotoredução do que os catalisadores de maior teor. A variação do tempo de impregnação e do teor metálico influenciou a distribuição das espécies de cromo superficiais.

ABSTRACT

Cr/SiO₂ catalysts with 1 and 3% Cr contents and different impregnation times were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The reduction of the Cr⁶⁺ species toward to Cr³⁺ by samples exposure to the radiation was verified. CrO₃ and Cr₂O₃ XPS analysis revealed no change in the Cr 2p_{3/2} binding energy. A method was developed to study the dynamic behaviour of catalysts' surface during the analysis, based on the decomposition of the Cr 2p spectra in the Cr⁶⁺ and Cr³⁺ fractions. The catalysts showed different reduction behaviours reflected on the Cr⁶⁺ fractions obtained. The catalyst with the lowest chromium amount showed the highest initial Cr⁶⁺ fraction, but presented greater photoreduction than upper content catalysts. Surface chromium species were influenced by the variation of impregnation time and metal content.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores à base de cromo são empregados em reações de desidrogenação de alcanos^{1,2} e na polimerização de etileno^{3,4}, entre outras. A preparação destes materiais requer suportes com textura adequada e estabilidade térmica. O teor de cromo é específico para cada aplicação, situando-se próximo a 1% Cr para a polimerização de etileno e 7,5% Cr na desidrogenação de isobutano.

Embora tenham uso industrial corrente, a determinação de parâmetros de caracterização como a espécie ativa nas reações de interesse é um dos principais objetivos de pesquisa. A literatura aponta as espécies Cr²⁺ e Cr³⁺ como ativas nas reações de polimerização⁴ e desidrogenação¹, respectivamente. Por outro lado, fatores como teor de cromo, temperatura de calcinação e condições de pré-tratamento da amostra

¹ Núcleo de Catalise/PEQ/COPPE/UFRJ

influenciam as espécies de cromo presentes. Deste modo, torna-se necessária a utilização de procedimentos de análise que permitam determinar estas espécies.

A análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) permite determinar as espécies de cromo na superfície dos catalisadores. Porém, a presença de diferentes espécies superficiais dificulta a interpretação dos espectros. A fotoredução de espécies Cr⁶⁺ para Cr³⁺, observada por vários autores^{5,6}, também é um complicador para a interpretação dos resultados. O procedimento de análise largamente empregado prevê a normalização do tempo de exposição para todas as amostras. Desse modo, torna-se importante uma metodologia de caracterização por XPS que permita identificar as espécies de cromo presentes.

Em alguns estudos mais recentes^{7,8} tem-se verificado maior enfoque na eliminação de contribuições do oxigênio 1s do suporte na banda do Cr 2p e na separação das espécies Cr⁶⁺ e Cr³⁺.

Assim, o objetivo deste trabalho é a caracterização de catalisadores Cr/SiO₂ por meio de uma metodologia desenvolvida em nossos laboratórios na técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Esta metodologia será utilizada para a caracterização das espécies superficiais presentes nos catalisadores.

EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados por impregnação, em evaporador rotativo, de solução aquosa de nitrato de cromo (MERCK, 98%) numa sílica comercial (298 m²/g e 1,65 cm³/g). A solução do sal precursor foi preparada previamente, permitindo que o seu teor de cromo fosse determinado por espectroscopia de absorção atômica (AA). Foram utilizados tempos de impregnação de 4 e 18 horas no evaporador rotativo. Em seguida, era procedida a secagem à vácuo a 353K por 1h30min e finalmente a calcinação, em mufla aerada, a 773K por 1 hora. Assim, foram obtidos catalisadores com 1 e 3% (peso) de cromo.

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foram efetuadas num espectrômetro PHI modelo 1257. As amostras, sob a forma de pó, foram dispostas numa fita adesiva de dupla face sobre um porta-amostra e introduzidas numa ante-câmara, na qual foi feito vácuo da ordem de 10⁻⁶ torr. O padrão de CrO₃ sofreu um pré-tratamento com solubilização em água destilada e aplicação de uma camada sobre o porta-amostra do equipamento, procedimento necessário em função da natureza higroscópica do material puro. Após um tempo de degaseificação de 30min, as amostras foram transferidas para a câmara principal do instrumento, que operava com vácuo de 10⁻⁹ torr durante os experimentos. Utilizou-se, para excitação dos fotoelétrons, radiação MgKα produzida por um tubo de raios-X operando com tensão de 13kV e potência de 200w sem monocromador. Um analisador hemisférico PHI modelo 10-360 foi utilizado para selecionar a energia de passagem dos elétrons (46,95 eV) e foram estabelecidas inicialmente 4 séries de 50 varreduras consecutivas na região do espectro Cr 2p, de modo a permitir o estudo dinâmico da fotoredução das espécies de cromo presentes na superfície dos catalisadores. Cada série de varreduras foi estabelecida no intervalo de 566 a 594 eV, passos de 0,2 eV e tempo de contagem total de 12 min/50 varreduras. Após a aquisição na região do Cr 2p, foram feitas as análises nas regiões de Si 2p, O 1s, C 1s e uma varredura completa na região de 0 a 1100 eV, nesta ordem, para todas as amostras.

Para a determinação da energia de ligação utilizou-se como referência o pico de C 1s, proveniente de hidrocarbonetos residuais, sempre presentes nas análises de XPS⁹, estabelecido em 284,6 eV. No cálculo semi-quantitativo das relações atômicas Cr/Si

foram utilizadas as áreas dos picos Cr 2p e Si 2p, separando-as das contribuições de elétrons inelásticos de acordo com o procedimento descrito por Shirley¹⁰ e ponderando-as com os respectivos fatores de sensibilidade dos orbitais.

Na região do espectro que contém a linha Cr 2p, verifica-se, superposta, a presença de uma banda devida a elétrons provenientes do orbital O 1s (Figura 1), que foram espalhados inelasticamente e correspondem a picos de perda de energia⁷. Esta contribuição é mais sentida para amostras com teor baixo de cromo. Assim, a eliminação da contribuição do O 1s na região do Cr 2p resulta na determinação mais acurada da relação Cr/Si.

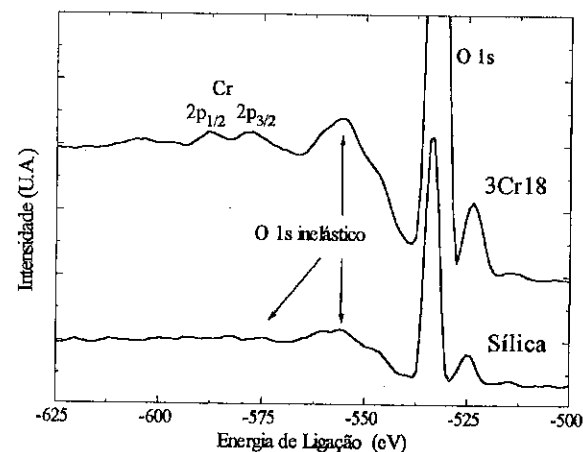


Figura 1 - Espectros do catalisador 3Cr18 e da sílica na região do Cr 2p

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a descrição dos catalisadores preparados com os respectivos teores de cromo obtidos por espectroscopia de absorção atômica (AA).

Catalisador	Tempo de impregnação (h)	Teor Cr (%)
1Cr18	18	1,23
3Cr4	4	3,06
3Cr18	18	3,23

Os padrões de CrO₃ e Cr₂O₃, a sílica utilizada como suporte e os catalisadores foram analisados por XPS, com o mesmo tempo de varredura em cada região do espectro. A Figura 2 apresenta as análises de XPS realizadas nos padrões de CrO₃ (Aldrich, 99,9%) e Cr₂O₃ (Aldrich, 99,995%). Para o CrO₃ verificou-se uma energia de ligação para Cr 2p_{3/2} de 579,3eV e desdobramento spin-órbita (ΔE) de 9,3eV. Para o Cr₂O₃ foram observados energia de ligação de 576,3eV e ΔE de 9,7eV. Nos dois casos, os valores estão de acordo com a literatura (Tabela 2).

Composto	Referência	Cr 2p _{3/2}		ΔE (eV)
		E.L (eV)	FWHM (eV)	
CrO ₃	este estudo	579,3	2,4	9,3
	Rahman et al. ⁸	579,9	-	9,0
	Merryfield et al. ⁵	579,1	2,9	9,1
Cr ₂ O ₃	este estudo	576,3	2,4	9,7
	Rahman et al. ⁸	576,6	-	9,85
	Merryfield et al. ⁵	576,2	3,5	9,8

Não foi observada variação da energia de ligação nos espectros sucessivos na região Cr 2p no padrão do CrO₃. Assim, o Cr⁶⁺ presente não sofre fotoredução durante exposição aos raios-X. Entretanto, verificou-se um ombro na banda relativa ao Cr 2p_{3/2} desta amostra, em torno de 576eV, referente a pequena fração de Cr³⁺, constante durante a análise. Esta fração de Cr³⁺ pode ter sido formada na solubilização do CrO₃ em água antes da análise, ou devida a impureza superficial na amostra inicial. Espectro semelhante é apresentado por Rahman et al.⁸ para CrO₃ mássico, embora nenhum comentário a respeito tenha sido formulado.

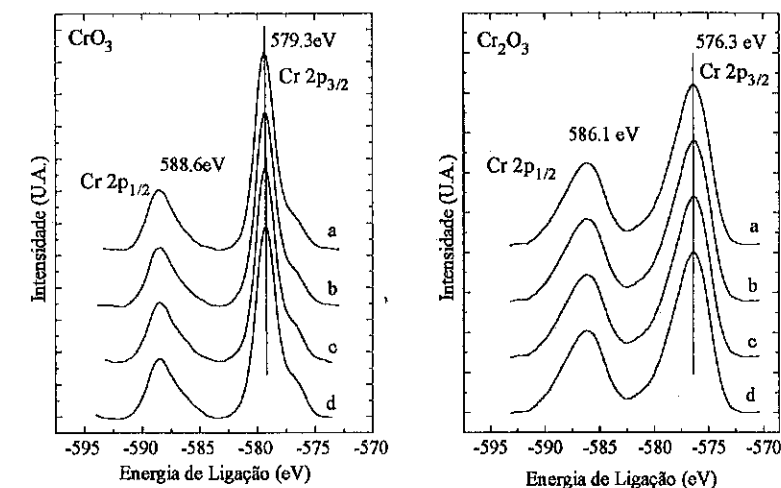


Figura 2 - Análises de XPS dos padrões de CrO₃ e Cr₂O₃ com (a): 12, (b): 24, (c): 36 e (d): 48 min de exposição

Os catalisadores 1Cr18, 3Cr4 e 3Cr18 apresentaram modificação do espectro referente ao Cr 2p ao longo da série de varreduras. Exemplificando para o catalisador 1Cr18, na região do Cr 2p, os espectros consecutivos revelaram uma modificação no estado de oxidação das espécies superficiais ao longo da análise. Na primeira série de 50 varreduras (12 min), a energia de ligação da amostra situa-se próxima à do padrão CrO₃ enquanto com o decorrer da análise o valor tende para o observado no padrão de Cr₂O₃.

Desse modo, foi formulada a hipótese de que o perfil da região Cr 2p pode ser descrito como uma superposição linear de contribuições das seguintes frações: 1) fração com o perfil de CrO_3 , 2) fração com o perfil de Cr_2O_3 e 3) fração com o perfil da linha de oxigênio 1s inelástico. De acordo com esta hipótese foi possível desenvolver uma rotina computacional baseada no método dos mínimos quadrados que permitiu ajustar cada espectro à melhor combinação linear das três frações de acordo com o critério do χ^2 mínimo, segundo a equação (1).

$$\chi^2 = \frac{1}{(N_p - N_{par})} \sum_i \left[I_i^{exp} - (a \cdot O1s_i + b \cdot Cr^{6+}_i + c \cdot Cr^{3+}_i) \right]^2 \cdot w_i \quad (1)$$

sendo i: intervalo de energia de ligação na varredura da região Cr 2p,
 I_i^{exp} : intensidade da banda Cr 2p_{3/2} obtida experimentalmente,
 a, b, c: coeficientes lineares ajustados que fornecem as frações de O 1s, Cr^{6+} e Cr^{3+} , respectivamente,
 O 1s, Cr^{6+} , Cr^{3+} : intensidades dos espectros obtidas pela análise dos padrões (sílica, CrO_3 e Cr_2O_3),
 w_i : ponderação estatística associada a cada ponto = $1/I_{exp}$,
 N_p : número de pontos nos espectros e
 N_{par} : número de parâmetros = 3.

A Figura 3 retrata o uso da metodologia para o catalisador 3Cr18. Para cada conjunto de 50 varreduras, o procedimento computacional foi realizado, baseando-se nos

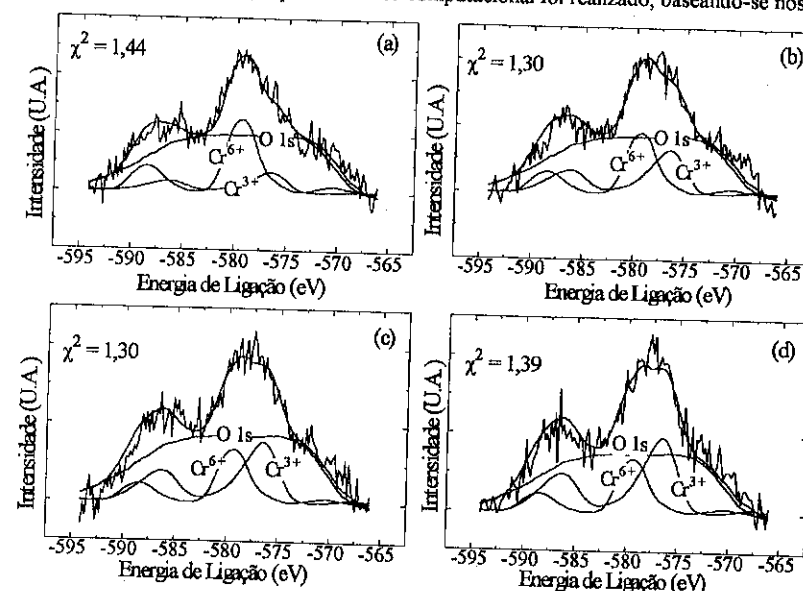


Figura 3 - Análise de XPS do catalisador 3Cr18 com (a): 12, (b): 24, (c): 36 e (d): 48 minutos de exposição

resultados experimentais, permitindo obter os espectros de O 1s, Cr^{6+} e Cr^{3+} que compoem o perfil original. Nos ajustes das diferentes séries de varreduras foram encontrados valores de χ^2 próximos ao mínimo possível nas experiências que envolvam contagem de eventos ($\chi^2_{min} = 1,0$). Para todos os catalisadores, o método aplicado permitiu obter boa qualidade no ajuste do espectro. Verifica-se inicialmente uma fração predominante de Cr^{6+} que decresce simultaneamente com o aumento da fração de Cr^{3+} , como função do tempo de fotoredução da amostra. Este comportamento foi verificado para todos os catalisadores.

A aplicação desta metodologia a séries de varreduras sucessivas permite estudar a variação no estado de oxidação do cromo ao longo da análise. Finalmente, a extrapolação linear dos resultados para uma condição de tempo de exposição nulo possibilita a caracterização da amostra em seu estado original.

Os efeitos da fotoredução do cromo podem ser verificados nas Tabelas 3 e 4. O catalisador 1Cr18 apresentou apenas Cr^{6+} no início da análise. Este resultado também encontra respaldo na energia de ligação encontrada de 579,5 eV próxima à obtida para o padrão de CrO_3 . No entanto, verifica-se uma queda de 77% na fração de Cr^{6+} (0,23), resultando, ao término da análise, uma energia de ligação semelhante a do Cr_2O_3 , em 576,5 eV. O catalisador 3Cr18 apresentou frações de Cr^{6+} e Cr^{3+} no início da análise, embora com maior fração de Cr^{6+} (0,72), resultando uma energia de ligação comparável com a do padrão de CrO_3 (579,1 eV), embora menor do que a obtida para o 1Cr18. Seu estado final apresentou a maior fração de Cr^{6+} (0,35) dos catalisadores analisados, resultando na energia de ligação de 578,5 eV. No catalisador 3Cr4 verificou-se a menor fração de Cr^{6+} (0,51) inicial, com energia de ligação em 579,0 eV. Porém, seu estado ao final da análise pode ser comparado ao do catalisador 1Cr18, tanto na energia de ligação, obtendo-se 576,6 eV, quanto na fração de Cr^{6+} residual (0,25).

Tabela 3 - Resultados da análise de XPS dos catalisadores com (a): 12, (b): 24, (c): 36 e (d): 48 minutos de exposição

Catalisador	Energia de Ligação (eV) do Cr 2p _{3/2}				Variação da energia (eV)
	a	b	c	d	
1Cr18	579,5	578,9	578,7	576,5	3,0
3Cr18	579,1	578,9	578,5	578,5	0,6
3Cr4	579,0	578,2	576,8	576,6	2,4

A análise conjunta dos resultados de variação da energia de ligação com a fração de Cr^{6+} permite avaliar o estado dinâmico das espécies superficiais de cromo em função do tempo de análise de XPS. Porém, verifica-se uma variação diferenciada no decréscimo da fração Cr^{6+} para os catalisadores com 1 e 3% de cromo submetidos ao mesmo tempo de exposição.

Tabela 4 - Frações de Cr^{6+} ao longo da análise de XPS e razão atômica Cr/Si com (a): 12, (b): 24, (c): 36 e (d): 48 minutos de exposição

Catalisador	Fração $\text{Cr}^{6+}/(\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$				$\Delta^a \text{Cr}^{6+}$ (%)	Cr/Si ^b (XPS)	Cr/Si (AA)	Cr/Si (XPS/AA)
	a	b	c	d				
1Cr18	1,00	0,62	0,49	0,23	77	0,0297	0,0266	1,12
3Cr18	0,72	0,51	0,40	0,35	51	0,0394	0,0675	0,58
3Cr4	0,51	0,35	0,33	0,25	51	0,0398	0,0714	0,56

^a decréscimo da fração Cr^{6+}

^b calculado para 48 minutos de exposição

Assim, o procedimento usual da literatura^{5,6}, que padroniza o tempo de exposição, negligencia diferentes redutibilidades das amostras. O uso de um tempo mínimo de análise para todas as amostras, com a função de reduzir a fotoredução, prejudica a qualidade do espectro em catalisadores de baixo teor metálico. Por outro lado, o uso de diferentes tempos de exposição em função do teor acarreta diferentes graus de fotoredução decorrente das características particulares de cada amostra. Portanto, evidencia-se a importância de uma metodologia que permita um acompanhamento dinâmico da análise.

Na Tabela 4 também é apresentada a razão atômica Cr/Si obtida pelas análises de XPS, utilizando o maior tempo de exposição, e absorção atômica (AA). Também é calculada a razão Cr/Si (XPS/AA), que permite avaliar a distribuição do cromo na superfície ou no interior das partículas de catalisador. Verifica-se para os catalisadores 3Cr4 e 3Cr18 que o tempo de impregnação, de 4 e 18 horas, não modificou a relação Cr/Si (XPS/AA), resultando em mesma distribuição do cromo nas amostras. O catalisador com menor teor metálico, 1Cr18 apresenta relação XPS/AA próxima à unidade indicando que as espécies encontram-se preferencialmente na superfície.

Na Figura 4 é reportado o gráfico da fração de $\text{Cr}^{6+}/(\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$, obtida por integração das áreas dos espectros de Cr^{3+} e Cr^{6+} de cada conjunto de 50 varreduras, versus tempo de análise. Neste gráfico os valores da fração de Cr^{6+} foram extrapolados para um tempo de exposição nulo, supondo que a fotoredução ocorre de modo linear em toda a análise. Para o catalisador 1Cr18 este procedimento não foi adotado uma vez que, após a primeira série de varreduras, não foi verificada a fotoredução.

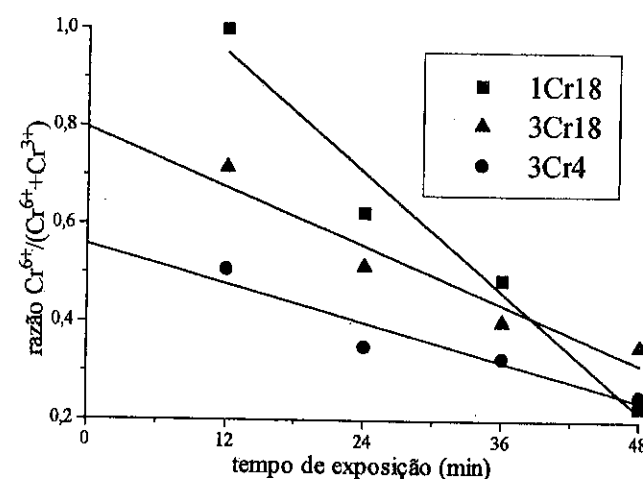


Figura 4 - Razão $\text{Cr}^{6+}/(\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ versus tempo de exposição para os catalisadores

As inclinações das retas na Figura ilustram o decréscimo da fração de Cr^{6+} nos catalisadores reportados na Tabela 4. O catalisador 1Cr18, que não sofreu fotoredução nos primeiros 12 minutos de exposição, mostrou a maior inclinação, correspondente a 77% de queda na fração de Cr^{6+} nos 36 minutos seguintes. Para os catalisadores com 3% Cr verificou-se comportamento com inclinações de reta e quedas de fração Cr^{6+} semelhantes.

Os resultados permitem correlacionar a fração de Cr^{6+} , encontrada por extrapolação para tempo de exposição nulo, com o teor metálico e o tempo de impregnação. Quanto ao teor metálico, o catalisador 1Cr18 apresentou apenas Cr^{6+} no início da análise enquanto as amostras de 3% Cr mostraram frações de Cr^{6+} e Cr^{3+} , resultado reportado na literatura¹¹. A variação do tempo de impregnação resultou maior fração de espécies Cr^{6+} no catalisador 3Cr18 do que no 3Cr4.

Verificou-se finalmente, um comportamento diferenciado de redução entre os catalisadores e o padrão de CrO_3 . Ocorreu fotoredução do Cr^{6+} suportado na sílica, enquanto o Cr^{6+} mássico do padrão não apresentou variação. A interação do cromo com as hidroxilas superficiais da sílica parece desenvolver um papel importante neste comportamento.

CONCLUSÕES

Foram realizadas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) em catalisadores Cr/SiO_2 utilizando uma metodologia que permite o estudo do comportamento dinâmico das frações de cromo superficiais existentes ao longo do experimento. A metodologia de análise é composta por exposição das amostras por intervalos de tempo regulares acompanhada por um tratamento de dados baseado no método dos mínimos quadrados. Obtem-se, deste modo, as frações de Cr^{6+} , Cr^{3+} e O 1s inelástico do suporte que compõem o espectro da região do Cr 2p para cada conjunto de intervalos de tempo.

Verificou-se comportamentos diferenciados dos catalisadores frente à fotoredução do cromo. Assim, o procedimento, comum na literatura, de normalizar o tempo de exposição na análise de XPS para amostras com diferentes teores de cromo não é correta, uma vez que negligencia variações de redutibilidade, observadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Udomsak, S. e Anthony, R. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 47, 1996.
- 2 - Cavani, F., Koutyrev, M., Trifiro, F., Bartolini, A., Ghisletti, D., Iezzi, R., Santucci, A. e Del Piero, G., *J. Catal.*, **158**, 236, 1996.
- 3 - Augustine, S. M. e Blitz, J. P., *J. Catal.*, **161**, 641, 1996.
- 4 - Kim, C. S. e Woo, S. I., *J. Mol. Catal.*, **73**, 249, 1992.
- 5 - Merryfield, R., McDaniel, M. e Parks, G., *J. Catal.*, **77**, 348, 1982.
- 6 - Cimino, A., De Angelis, B. A., Luchetti, A. e Minelli, G., *J. Catal.*, **45**, 316, 1976.
- 7 - Mikolaichuk, V., Stoch, J., Babich, I., Isarov, A., Plyuto, Y. e Chuiko, A., *Surf. Int. Anal.*, **20**, 99, 1993.
- 8 - Rahman, A., Mohamed, M. H., Ahmed, M. e Aitani, A. M., *Appl. Catal. A*, **121**, 203, 1995.
- 9 - Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. e Muilenberg, G. E., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corp. (Phys. Elec. Division), 1979.
- 10 - Shirley, D. A., *Phys. Rev. B*, **5**, 4709, 1972.
- 11 - McDaniel, M. P., *Adv. Catal.*, **33**, 47-98, 1985.

Aloisio Magela de Aguiar Cruz¹
Jean Guillaume Eon¹

RESUMO

Óxidos de vanádio suportados em boemita foram preparados através do processo de impregnação por equilíbrio a partir de soluções aquosas de metavanadato de amônio em pH 2, 6 e 10. Os catalisadores foram caracterizados por UV-Vis (DRS), XPS e FT-IR. Os resultados mostram a presença de espécies VO_x isoladas (CN₂ = zero) até aglomerados de vanadato apresentando CN₂ de 4,6.

ABSTRACT

Boehmite-supported vanadium oxides were prepared by the equilibrium adsorption impregnation process from ammonium metavanadate water solution at pH2, 6 and 10. The catalyst samples were characterized by UV-Vis (DRS), XPS and FT-IR. The results show the presence of single VO_x species (CN₂ = zero) till vanadate clusters with CN₂ of 4.6.

INTRODUÇÃO

A análise de materiais catalíticos sólidos é geralmente executada através de uma série de métodos uma vez que apenas um deles dificilmente seria capaz de revelar todas as suas propriedades. A título de exemplo, técnicas de TPR, Raman, FT-IR, UV-Vis (DRS), NMR ⁵¹V, XPS e XRD têm sido extensivamente utilizadas em estudos do ambiente local do V⁵⁺ enquanto EPR é usado na caracterização do ambiente local do V⁴⁺ em catalisadores suportados sobre vários tipos de óxidos metálicos.^{1,2,3} O propósito deste trabalho é mostrar uma caracterização com base nas técnicas espectroscópicas de UV-Vis (DRS), XPS e FT-IR, para obter informações sobre as estruturas das espécies VO_x suportadas. Uma boemita, AlOOH, foi usada como suporte modelo, por apresentar uma estrutura superficial mais simples do que óxidos como a alumina ou a titânia, na tentativa de simplificar a identificação dos vanadatos suportados.

PARTE EXPERIMENTAL

Boemita policristalina foi preparada por hidrólise de isopropóxido de alumínio e síntese hidrotermal a 393 K.^{4,5} Este material apresentou uma área específica BET de 262 m² g⁻¹ e um volume específico de poro de cerca de 0,4 cm³ g⁻¹.

Os catalisadores foram preparados pelo método de adsorção por equilíbrio, a partir de soluções aquosas de metavanadato de amônio nas concentrações de 5, 20 e 50mM, ajustadas em pH 2, 6 e 10 com soluções de HNO₃ ou NH₃. O precursor catalítico foi calcinado durante 4 horas a apenas 443 K para evitar transformação de fase da boemita. As amostras são denominadas indicando-se a concentração e o pH das soluções de adsorção.

¹Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica-UFRJ.

Um aparelho de Infravermelho com transformada de Fourier, Perkin-Elmer System 2000, foi utilizado na tomada dos espectros das amostras. Os resultados de Ultravioleta-Visível de Reflectância Difusa foram obtidos em um espectrômetro Cary 15 utilizando sulfato de bário como referência para a boemita e boemita como referência das amostras de catalisadores. Os dados de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X (XPS) foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer System 1257, a partir de um ajuste de perfil de gaussiana ao pico. O satélite de oxigênio foi removido para análise do pico V2p. O pico de carbono 1s a 286,4 eV foi tomado como referência para correção das energias de ligação devido à carga elétrica adquirida pelas amostras. A Análise Química (AQ) do vanádio total dos catalisadores foi implementada por meio de Espectroscopia de UV-Vis em um equipamento da marca Varian, modelo Cary 1E, após abertura das amostras.

RESULTADOS

A tabela 1 resume os resultados de XPS e AQ. A estequiometria em oxigênio dos vanadatos suportados foi avaliada a partir da fórmula seguinte: $x = (O/Al)_{CAT} - (O/Al)_{SUP}/(V/Al)_{CAT}$, onde os índices "cat" e "sup" correspondem às razões atômicas do catalisador e do suporte respectivamente.

Tabela 1
Dados de XPS (V/Al, O/Al e x em VO_x), de Análise Química (n_v) e de UV-Vis (CN₂)

AMOSTRA	V/Al	O/Al	n _v	x em VO _x	CN ₂
suporte		2,44			
5mM/pH2	3,32	2,86	1,0	12,6	3,2
5mM/pH6	1,52	2,68	0,8	15,8	1,7
5mM/pH10	-----	2,54	0,4	-----	0,0
20mM/pH2	7,06	2,68	1,7	3,40	3,9
20mM/pH6	3,82	2,56	1,0	3,14	2,1
20mM/pH10	1,15	2,67	0,6	20,0	0,5
50mM/pH2	7,79	2,68	2,3	3,08	4,6
50mM/pH6	5,26	2,50	1,5	1,14	3,4
50mM/pH10	2,03	2,57	1,2	6,40	1,7

V/Al = %; n_v = átomos de vanádio.nm⁻² (VO_{2.5} = 0,165nm²)

A fig. 1 mostra as razões V/Al em função do conteúdo de vanádio (n_v) depositado sobre a boemita. A linearidade da curva sugere uma boa dispersão das espécies vanadato, compatível com os baixos valores de cobertura atingidos.

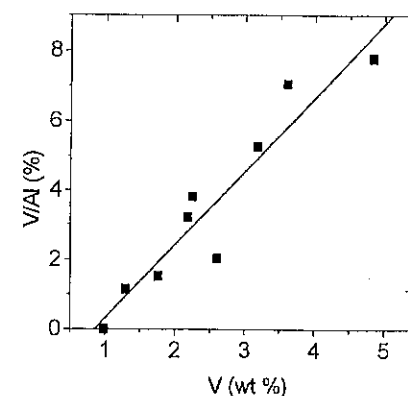


Fig. 1 - Razão V/Al em função do conteúdo de vanádio total dos catalisadores.

Na fig. 2 podem ser vistos os espectros de UV-Vis de catalisadores obtidos por impregnação com soluções a pH 2, 6 e 10, em função de suas concentrações. Todos os espectros correspondem a bandas de transferência de carga do ligante para o metal na região entre 200 e 500 nm, indicando a ausência de redução das amostras. Uma forte absorção é observada a 215 nm nos sólidos preparados em pH 2. De acordo com espectros obtidos em soluções de nitrato de metais alcalinos, esta banda foi atribuída a íons nitrato. Tal conclusão é suportada por resultados de análise por infravermelho que mostram uma banda em torno de 1400 cm^{-1} nestes catalisadores. O decréscimo nas intensidades destas bandas de UV-Vis e infravermelho com o aumento da concentração de vanádio das soluções e dos sólidos resultantes sugere competição entre os dois ânions, nitrato e vanadato, pelos sítios de adsorção na superfície do suporte. A região de 250 a 500 nm corresponde a absorções de vanadatos e em todos os espectros a feição dominante é a presença de três bandas largas. Embora a forma das curvas seja bastante similar em todas as amostras, observa-se um deslocamento para comprimentos de onda maiores com o aumento da concentração de vanádio em cada pH de adsorção. Este fato tem sido utilizado na obtenção do "limiar de absorção" das transições eletrônicas envolvidas. De modo semelhante ao que ocorre com outros óxidos de metais de transição⁶, também atribuímos este deslocamento ao aumento do grau de condensação dos vanadatos.

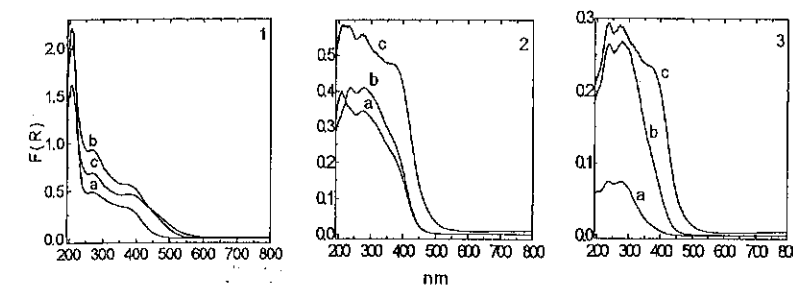


Fig. 2 - Espectros de UV-Vis 1, 2 e 3: catalisadores obtidos por impregnação com soluções a pH 2, 6 e 10. Curvas a, b e c: 5, 20 e 50 mM.

Com base nesta ocorrência foram utilizados compostos modelos óxidos com a finalidade de obter informações estruturais quantitativas. A posição do pico é o modo típico de indexação de espectros eletrônicos de amostras de catalisadores. Entretanto, esta medida é limitada pela influência das estruturas dos estados vibracionais da amostra. Dentro das suposições da teoria convencional⁷, a energia ótica da transição de um isolante ou semiconductor é melhor representada pela energia do limiar de absorção. As posições do limiar de absorção (fig. 3) foram determinadas de maneira clássica para transições permitidas, encontrando-se a interseção da tangente ao ponto de inflexão da aresta da banda de menor energia com o eixo x, nos gráficos de $[F(R) \cdot hv]^2$ versus hv , onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk para uma amostra de espessura infinita e hv é a energia do fóton incidente.

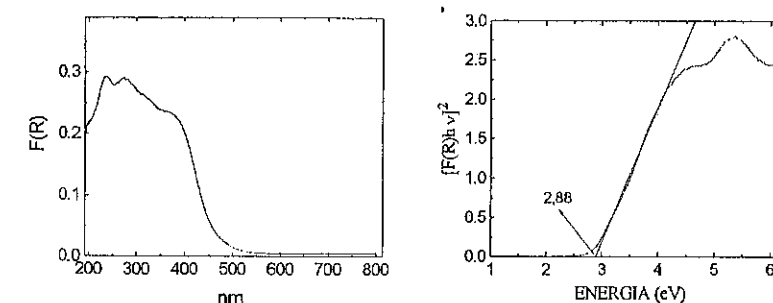


Fig. 3 - Espectro de UV-Vis de reflectância difusa de um catalisador de espécies VO_x suportadas em boemita (à esquerda) e o espectro transformado mostrando a tangente ao ponto de inflexão da aresta da banda de menor energia para obter o limiar de absorção (à direita).

Desta forma, obtém-se a menor energia de transição eletrônica associada à banda de transferência de carga do ligante para o metal. A importância deste artifício está no fato de permitir a obtenção de dados estruturais quantitativos sobre a natureza das espécies suportadas, ou seja, o grau de condensação do metal no retículo óxido definido como o número de átomos de vanádio na sua segunda esfera de coordenação (CN_2), ligados entre si através de átomos de oxigênio da sua primeira esfera de coordenação. A tabela 2 apresenta as energias do limiar de absorção calculadas de acordo com a referência 6 para vanadatos isolados [$Mg_3(VO_4)_2$], dimerizados ($Mg_2V_2O_7$), linearmente polimerizados (NH_4VO_3), bidimensionalmente polimerizados (MgV_2O_6) e pentóxido de vanádio (veja referências na tabela abaixo). A fig. 4 mostra a curva obtida a partir dos valores do grau de condensação do vanádio em função do limiar de absorção destes compostos.

Tabela 2
Grau de condensação (CN_2) dos compostos modelo das referências citadas e o limiar de absorção da banda de transferência de carga do ligante para o metal.

COMPOSTO	REFERÊNCIA	CN_2	L. A.
$Mg_3(VO_4)_2$	8	0	3,32
$Mg_2V_2O_7$	9	1	3,24
NH_4VO_3	10	2	3,23
MgV_2O_6	11	5	2,49
V_2O_5	12	7	2,19

L. A. = Limiar de Absorção (eV)

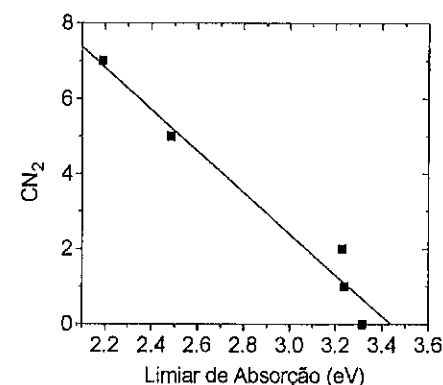


Fig. 4 - Grau de condensação (CN_2) em função do limiar de absorção de compostos padrões.

Encontrou-se uma correlação linear que pode ser usada para determinar o grau de polimerização (CN_2) das espécies vanadato adsorvidas sobre a boemita. Observa-se que,

quanto maior for o valor do limiar de absorção de uma espécie, menor será o seu grau de condensação (CN_2). Fournier et al.¹³ estudaram os parâmetros que influenciam a definição da posição do máximo de absorção da banda de menor energia de espécies suportadas ou não. Segundo estes autores, a ordem crescente de influência sobre o máximo de absorção é a seguinte: efeito de simetria local < efeito da simetria total do polioximetallato < grau de condensação (tamanho do polianion), efeito polarizante do contracatão, tamanho do contracatão e dispersão em um suporte.

Os valores estimados para estes parâmetros constam da tabela 1 sendo que os de CN_2 foram colocados em gráfico na fig. 5, contra a densidade superficial de vanádio. Resultados encontrados na literatura¹⁴ mostram que a natureza das espécies na solução de impregnação não tem qualquer influência sobre a natureza das espécies suportadas e que esta depende apenas do pH equivalente na superfície do suporte hidratado no PZC. Entretanto neste trabalho há indícios de que a natureza das espécies em solução tem alguma influência sobre a natureza das espécies suportadas, em condições ambientes, após calcinação¹⁵. Na tabela 1 e fig. 5, observa-se que duas amostras diferentes (5mM/pH2 e 20mM/pH6) apresentando uma mesma cobertura superficial têm graus de condensação diferentes. Se não houvesse influência das espécies em solução sobre a natureza das espécies suportadas, não haveria espécies com graus de condensação diferentes, uma vez que o pH da superfície hidratada no PZC é igual para todas as amostras.

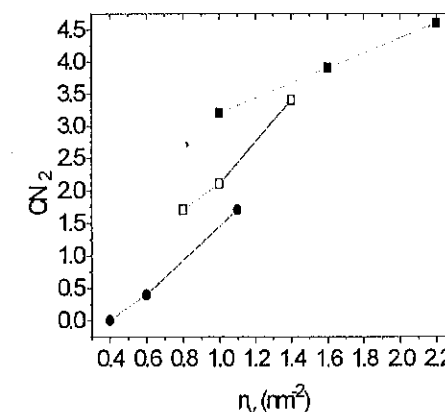


Fig. 5 - Grau de condensação das espécies suportadas em função da densidade superficial de vanádio dos catalisadores: (■) 5, 20 e 50mM/pH2; (□) 5, 20 e 50mM/pH6; (●) 5, 20 e 50mM/pH10.

Na fig. 6 pode ser vista uma pequena faixa do espectro de infravermelho da boemita, onde a ocorrência de vanádio foi claramente observada.

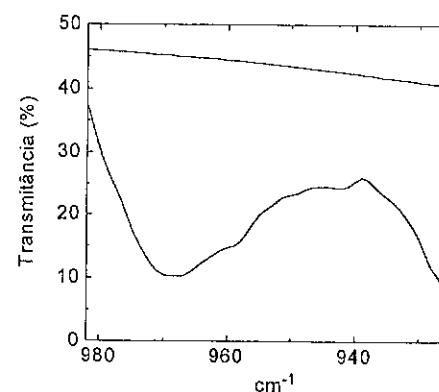


Fig. 6 - Aspecto da região do espectro de infravermelho da boemita (acima) onde foi observada a banda de absorção de vanádio (abaixo).

Em concordância com a literatura referente a espectros vibracionais de: i) Raman, que aponta para a presença de uma banda larga em $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ e em 890 cm^{-1} para vanádio disperso em monocamada sobre alumina^{14,16} e de ii) infravermelho¹, que mostra: a) um deslocamento de 1020 cm^{-1} (V_2O_5 puro) para 980 cm^{-1} , atribuída à frequência de estiramento de $\text{V}=\text{O}$ em espécies VO_x amorfas em baixa cobertura, e espécies amorfas mais V_2O_5 cristalino em cobertura elevada sobre TiO_2 e b) apenas uma banda em 970 cm^{-1} para amostras com baixo teor de vanádio suportado sobre Al_2O_3 , nós atribuímos a banda larga, observada em $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ nos catalisadores de espécies VO_x sobre boemita, a frequências de estiramento da vanadila ($\text{V}=\text{O}$) em espécies altamente polimerizadas e bem dispersas na superfície deste material¹⁵.

DISCUSSÃO

O número de átomos de vanádio na sua segunda esfera de coordenação (CN_2), obtido por espectroscopia de UV-Vis para vanadatos superficiais, após calcinação, foi colocado em gráfico (fig. 5) em função da cobertura de vanádio. Observa-se que o aumento da concentração superficial faz surgir espécies mais condensadas, em concordância com a literatura^{6,13}. Este efeito pode ser obtido tanto em razão do aumento da concentração de vanádio das soluções em pH constante, quanto através do abaixamento do pH das soluções em concentração constante. Entretanto, estas espécies suportadas são menos condensadas do que seus polianions precursores, mostrando que estes são parcialmente quebrados de modo irreversível pelo tratamento térmico e confirmando a boa dispersão de vanádio na superfície da boemita. Os resultados da razão V/Al obtidos por XPS estão em excelente concordância qualitativa com aqueles observados por UV-Vis que mostram um aumento do grau de condensação das espécies suportadas com o aumento do teor de vanádio superficial (tabela 1). Já as distorções

encontradas nos cálculos dos valores de x nas espécies VO_x , atribuídas principalmente às elevadas imprecisões causadas pelo ajuste de gaussiana aos pequenos picos de XPS em baixo teor de vanádio, encontram respaldo nos resultados de infravermelho. À medida que o teor de vanádio dos catalisadores diminui, em função do aumento do pH ou da diminuição de sua concentração nas soluções de impregnação, a banda larga de estiramento da vanadila, centrada em $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$, diminui de intensidade tornando difícil sua observação em amostras a pH 10 ou com concentração de 5mM.

CONCLUSÕES

Os resultados de UV-Vis mostram a presença de espécies VO_x isoladas ($\text{CN}_2 = \text{zero}$) até aglomerados de vanadato com CN_2 de 4,6 na superfície da boemita. Isto confirma a excelente dispersão superficial sugerida pela AQ. Os resultados de XPS confirmam a tendência de aumento do grau de condensação (CN_2) dos vanadatos com o aumento de teor do metal. Entretanto, a imprecisão da medida aumenta na proporção em que o teor de vanádio na superfície do suporte diminui, o que pode ser constatado pelos valores obtidos para x nas espécies VO_x . O infravermelho, embora limitado a apenas uma banda cuja intensidade diminui com a diminuição do teor de vanádio suportado, está em consonância com os resultados de UV-Vis, análise química e XPS.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao NUCAT/UFRJ pela realização das análises de caracterização, e à FAPERJ assim como ao CNPq pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - G. C. Bond e S. F. Tahir, Appl. Catal. 71, 1991, 1;
- 2 - J. G. Eon, R. Olier e J. C. Volta, J. Catal. 145, 1994, 318;
- 3 - T. Blasco, J. M. López Nieto, A. Dejoz e M. I. Vázquez, J. Catal. 157, 1995, 271;
- 4 - H. S. Santos e P. S. Santos, em Anais do 3º Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica, 1992, p. 193;
- 5 - B. E. Yoldas, J. Appl. Biotechnol. 23, 1973, 803;
- 6 - R. S. Weber, J. Catal. 151, 1995, 470;
- 7 - D. L. Dexter, em Photoconductivity Conference, Eds. R. G. Breckenridge, B. R. Russel, E. E. Hahn, Wiley, New York, 1956, p. 155;
- 8 - H. N. Ng e C. Calvo, Can. J. Chem. 50, 1972, 3619;
- 9 - R. Gopal e C. Calvo, Acta Crystallog. Sect. B, 30, 1974, 2491;
- 10 - G. A. Tsigdinos e C. J. Hallada, Bulletin cdb, 14, 1969;
- 11 - N. Krishnamachari e C. Calvo, Can. J. Chem. 49, 1971, 1630;
- 12 - H. G. Backmann, F. R. Almed e W. H. Barnes, Z. Kristallogr. 115, 1961, 110;
- 13 - M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin e D. Massure, J. Catal. 119, 1989, 400;
- 14 - G. Deo e I. E. Wachs, J. Phys. Chem. 95, 1991, 5889;
- 15 - A. M. A. Cruz e J. G. Eon, submetido para publicação;
- 16 - G. T. Went, S. T. Oyama e A. T. Bell, J. Chem. Phys. 94, 1990, 4240.

A Interação CO₂-CeO₂ e o seu Papel na Reatividade do CeO₂

- Lucia Gorenstin Appel¹
- Paulo Roberto Silva Medeiros¹
- Jean G. Eon²
- Martin Schmal³

RESUMO

A interação CO₂-CeO₂ e seu papel na reatividade do CeO₂ foram estudadas analisando-se o comportamento de diferentes sistemas Ce/Al₂O₃ na reação de oxidação do propano. Esta interação foi também examinada através da termo-dessorção programada e procedimentos de adsorção-dessorção de CO₂, com observação via espectroscopia na região do IV. Os resultados obtidos indicaram que, de fato, a atividade catalítica do CeO₂/Al₂O₃ na oxidação do propano é bastante perturbada devido à presença de espécies carbonáceas na superfície. Esta desativação tem três origens: contaminação anterior ao uso catalítico, ou seja, contacto de CO₂ na manipulação das amostras; contaminação pelos reagentes, ou seja, presença de CO₂ na massa reacional, e pelo CO₂ gerado na própria reação.

ABSTRAT

The interaction of CO₂-CeO₂ and its role in the of CeO₂ reactivity has been studied through the performance of different Ce/Al₂O₃ systems in the oxidation of propane. This system was also studied by thermodesorption of CO₂ and in adsorption and desorption of CO₂ observed by IR spectroscopy. The results have shown that the catalytic activity in the propane oxidation was perturbed by the carbonaceous species on the surface of CeO₂. This deactivation is due to CO₂ and has three origins: contamination before catalytic use, during the manipulation of the samples and contamination from reagents or products of the reaction.

INTRODUÇÃO

De modo geral, a presença do óxido de cério nos catalisadores automotivos, está associada ao fornecimento de oxigênio da rede cristalina para o meio reacional, quando a mistura está em condições ricas, ou seja, com deficiência de oxigênio. Esse comportamento do CeO₂ segue o mecanismo de Mars e van Krevelen¹, conforme estudo apresentado por Jin T. e col.². No entanto, sabe-se que nesses sistemas o CeO₂, além de

¹ INT - MCT² IQ - UFRJ³ NUCAT - COPPE, EQ - UFRJ

fornecer oxigênio, oxida também o CO (Breyse e col. ^{3,4}), e os hidrocarbonetos (Haitore T. e col⁵), certamente com atividade inferior à dos metais nobres, também presentes nos sistemas em pauta. O CeO₂, devido ao seu caráter básico, apresenta grande interação com o CO₂, substância que participa da mistura reacional, oriunda da combustão, sendo também um dos produtos gerados nas reações de oxidação que ocorrem nos conversores catalíticos. Essa interação deve interferir no comportamento catalítico do CeO₂, ou seja, no fornecimento de oxigênio e também nas reações de oxidação propriamente ditas. Laachir e col.⁶ observaram que o CO₂ gerado na reação de oxidação do CO fica parcialmente adsorvido na superfície do CeO₂, inibindo a reação.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do CO₂ no comportamento catalítico do CeO₂ suportado em Al₂O₃, usando como reação modelo a oxidação do propano por O₂, acompanhada por observações de espectroscopia na região IV e experimentos de termodesorção programada.

EXPERIMENTAL

Os testes catalíticos foram realizados em equipamento convencional⁷, empregando-se como agentes oxidantes o ar sintético e ar de compressor purificado contendo CO₂ (0.3 torr). As condições de ensaio foram as seguintes: temperatura de 420 °C, vazões de 1.50 mmol/min e 13.4 mmol/min de propano e ar (sintético ou comprimido) respectivamente e massa de catalisador em torno de 200 - 300 mg. O aquecimento do sistema reacional foi realizado com uma taxa de 2°C/min, na presença dos reagentes. Os ensaios foram realizados em isoconversão (~10%), e os dados considerados após a estabilização do sistema. Os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação a seco⁸, secos a 75°C por 20h e calcinados em fluxo de ar a 600°C, por 4 horas, nas concentrações de 1,7, 5 e 14% Ce. Foram empregados como sais precursores o Ce(NO₃)₃, (A) e (NH₄)₂(Ce(NO₃)₆), (B). A γ -alumina utilizada foi fornecida Engelhard e apresenta área específica de 156m²/g. As áreas específicas de CeO₂ estimadas através da técnica de TPR⁹ foram respectivamente de 11, 18 e 45 m² de CeO₂ /g de sólido para as amostras preparadas a partir de Ce(NO₃)₃ em concentrações de 1,7, 5 e 14%, e de 9, 16 e 41 m² CeO₂ /g de sólido, para o precursor (NH₄)₂(Ce(NO₃)₆), nas concentrações de 1,7, 5 e 14%, respectivamente. No caso dos catalisadores 1,7%A e 14%A, utilizou-se como pré-tratamento a redução a 440°C por 3 horas e a reoxidação 25°C por 2 horas.

Os ensaios de espectroscopia na região do IV foram realizados nas seguintes condições: inicialmente as amostras foram tratadas a 400°C por 1 hora sob pulsos de O₂, em vácuo primário, e após, submetidas a vácuo secundário a 400°C por 2 horas, e resfriadas em seguida. Logo após, foram expostas a 11 torr de CO₂ por 1 hora, seguido de vácuo secundário por 1 hora, e observadas por IV. Finalmente, as amostras foram aquecidas a 100°C, por 1 hora em alto vácuo, resfriadas e reanalisadas. Este procedimento foi repetido também para a temperatura de 350°C por 0,5 hora. O equipamento utilizado nestes ensaios foi um Magna 750-Nicolet.

Os ensaios de TPD foram realizados num sistema Micromeritics TPD/TPR 2900. O pré-tratamento das amostras consistiu no aquecimento dessas até 600°C, em fluxo de uma mistura de 5% O₂/He, empregando taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras permaneceram a 600°C por 4 horas. Posteriormente, foram resfriadas até a temperatura

de adsorção de CO_2 . Essa adsorção foi realizada à temperatura ambiente e a 400°C . O contato com o CO_2 ocorreu por 30 min, seguido de purga com He durante o mesmo período de tempo. A taxa utilizada foi de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperatura final de 1000°C .

RESULTADOS

Os principais produtos da reação de oxidação do propano sobre o $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são o CO_2 , a água e o propeno. No caso da alumina, observou-se também pequena formação de CO. A seletividade em relação ao CO_2 e ao propeno está em torno de 82% e 8%, respectivamente. Estes valores se mostraram pouco sensíveis aos diferentes sistemas e condições empregadas. Os 10% restantes necessários ao fechamento do balanço de massa devem ser associados à presença de compostos oxigenados, tais como: propanal, ácido acético, etanal e acrilaldeído não detectados pelo sistema (Sam D.S.H. e col.¹⁰).

Na figura 1, são apresentados os valores de taxa de reação (consumo do propano por unidade de tempo e de área total do cat.) em função da concentração de cério e do sal precursor empregado na síntese. Nesse caso, utiliza-se como agente oxidante o ar sintético. A alumina é representada pelo catalisador com percentual de cério igual a zero.

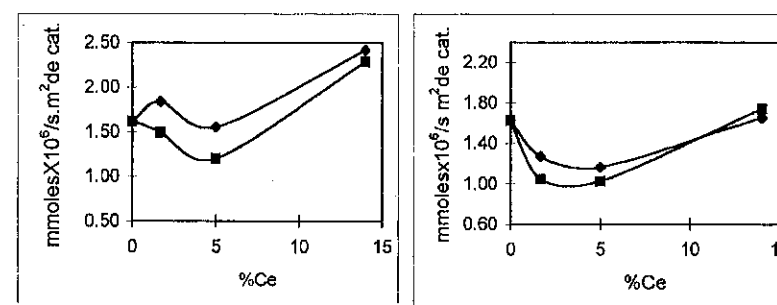


Figura 1- Taxas de reação (consumo de propano por segundo e por m^2 do sistema $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em função da concentração de cério. Os símbolos ■ e □ representam ensaios em que se utilizou catalisadores preparados a partir do precursor A e B, respectivamente. O agente oxidante utilizado foi ar sintético.

Figura 2- A simbologia é a mesma da figura anterior. Agente oxidante utilizado foi o ar de compressor contendo CO_2 .

Verifica-se que a alumina apresenta atividade nesta reação ($1,63 \times 10^{-6}$ mmoles de propano / s \times m² de cat.). Os catalisadores em concentrações baixas de cério (5 e 1,7%Ce), apresentam comportamento próximo ao da alumina, sendo que aqueles que foram obtidos via precursor B $[(\text{NH}_4)_2(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)]$, evidenciam velocidade de reação

superior às obtidas pelo precursor A $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$. No caso dos catalisadores de concentração mais elevada (14%), observa-se um aumento da taxa de reação.

Na figura 2 são apresentados os valores da taxa de consumo do propano em função da concentração de cério e do sal precursor empregado na síntese. Neste caso, utiliza-se como agente oxidante o ar de compressor contendo CO_2 . A alumina também está presente neste gráfico, com o mesmo valor de taxa obtido anteriormente.

Observa-se que as taxas de consumo de propano dos catalisadores de 1,7 e 5%Ce são inferiores à da alumina, sendo que os catalisadores de concentração de cério elevada apresentam velocidades de decomposição de propano próximas às do suporte. Para as baixas concentrações de cério (1,7 e 5%), o comportamento observado em relação aos dois precursores do caso anterior se repete, ou seja, o precursor B parece gerar sistemas mais ativos que o A.

Comparando-se as figuras 1 e 2, verifica-se que os ensaios que utilizam ar sintético têm maiores velocidades de reação do que aqueles que empregam o ar que contém CO_2 . Assim, considerando-se o procedimento experimental adotado, verifica-se que os catalisadores que tiveram contato com o CO_2 à temperatura ambiente apresentam menor taxa de reação que os catalisadores que só tiveram contato com o gás carbônico na temperatura da reação. No caso da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esse efeito não é observado.

Na tabela 1 são apresentados os valores da taxa de consumo do propano para sistemas $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em concentrações de 1,7 e 14%Ce, nas amostras simplesmente calcinadas e naquelas pré-tratadas "in situ", ou seja, reduzidas e reoxidadas.

Tabela 1- Valores da taxa de consumo de propano (consumo de propano por segundo e por m^2 do sistema $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$) referentes às amostras reduzidas e reoxidadas "in situ", e às amostras sem pré-tratamento (temperatura igual a 420°C e ar sintético como agente oxidante)

Amostras	Catalisadores pré-tratados	Catalisadores calcinados
1,7%Ce-A	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
14%Ce-A	$3,7 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$

Observa-se que o pré-tratamento de fato aumenta a atividade dos catalisadores. Estes resultados indicam que, talvez, a redução esteja eliminando espécies que estariam bloqueando os sítios catalíticos.

Essas observações, associadas às informações de Laachir A. e col.⁶, fornecem indicação da existência de um processo de inibição da participação do CeO_2 nesta reação, que talvez seja ocasionado pelo CO_2 . Sendo assim, procurou-se obter informações sobre a interação do CO_2 com o sistema $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, de forma a interpretar os resultados obtidos e apresentados acima.

Nas figuras 3 e 4, são apresentados estudos de termodessorção de CO_2 , acompanhados por espectroscopia na região do IV (FTIR), realizados em amostra de Al_2O_3 .

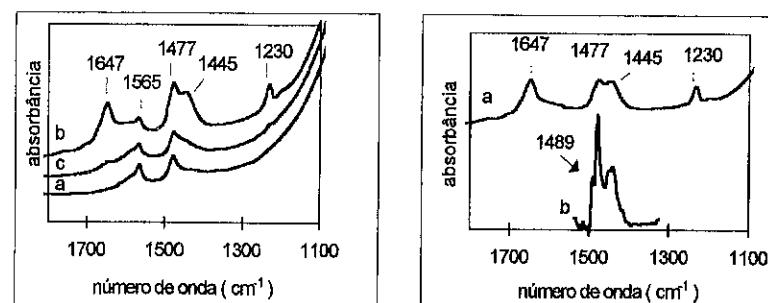


Figura 3- Espectros de IV relativos à adsorção de CO_2 na Al_2O_3 . O perfil *a* foi obtido após limpeza da superfície da alumina; o *b* foi obtido após adsorção de CO_2 a temperatura ambiente, e o *c* foi observado após procedimento de dessorção 100°C .

Figura 4- Espectros de IV relativos à adsorção de CO_2 na Al_2O_3 . A curva *a* é o resultado da diferença entre os espectros *a* e *b* da figura 3; a *b* corresponde à desconvolução de absorções na região entre $1500\text{-}1400\text{cm}^{-1}$, do espectro *b* da figura 3.

Conforme pode-se verificar, a curva *a* da figura 3, relativa à amostra de alumina tratada, apresenta dois picos: a 1565 e a 1477 cm^{-1} , correspondentes às absorções intrínsecas da γ -alumina (Parkins N. D.¹¹). Observando-se a curva *b* da figura 3, relativa à adsorção e dessorção de CO_2 na alumina à temperatura ambiente, e o espectro *a* da figura 4, resultante da diferença entre a curva *b* e a curva *a* da figura 3, nota-se o aparecimento de absorções nos seguintes comprimentos de onda: 1647 , 1477 , 1445 , 1230 cm^{-1} . É interessante verificar que o pico a 1477 cm^{-1} não desaparece após o procedimento de subtração. No espectro *b* da figura 4, obtido a partir da desconvolução dos picos observados na região $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, do espectro *b*, da figura 3, verifica-se que a absorção a 1477 cm^{-1} na realidade contém dois picos: um relativo à absorção intrínseca da alumina (1477cm^{-1}) e outro relativo à absorção do CO_2 (1489 cm^{-1}). Assim, as absorções observadas nas frequências 1647 , 1489 e 1230 cm^{-1} podem ser associadas a bicarbonatos, ou seja, hidrogenocarbonatos (Parkins N. D.¹¹, Frety R. e col.¹²), enquanto que a banda a 1445 cm^{-1} deve ser relacionada outro tipo de carbonato. Na curva *c* da figura 3, obtida após dessorção a 100°C , verifica-se que praticamente todo o CO_2 se dessorveu. Essa curva é semelhante àquela obtida com a alumina pura, ou seja, curva *a* da figura 3. Esse resultado mostra que a interação $\text{CO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ existe, mas as espécies formadas são pouco resistentes ao aquecimento, o qual é coerente com dados anteriormente apresentados na literatura. (Frety R. e col.¹²)

Na figura 5 são apresentados espectros de IV na região de 1800 a 1100 cm^{-1} , referentes à termodessorção de CO_2 sobre o sistema $\text{Ce/Al}_2\text{O}_3$.

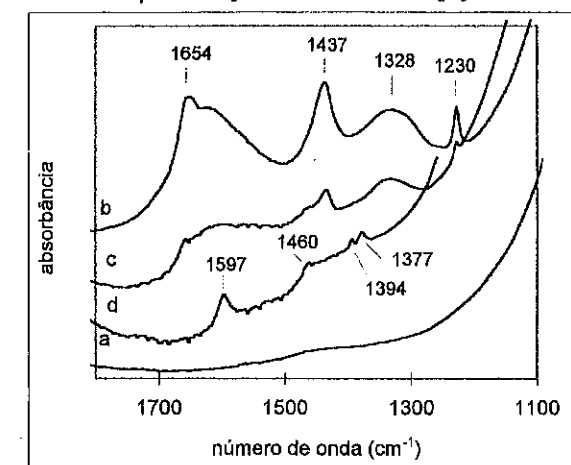


Figura 5 - Espectros de IV relativos à adsorção de CO_2 no catalisador $14\%\text{Ce-A}$. O perfil *a* foi obtido após os procedimentos de limpeza da alumina; *b* após adsorção de CO_2 ; *c* e *d* após dessorção a 100°C por 1 h , e 350°C por $0,5\text{ h}$, respectivamente.

Na curva *b*, referente à adsorção de CO_2 e posterior dessorção à temperatura ambiente, verifica-se as principais absorções nos seguintes comprimentos de onda: 1654 , 1437 , 1328 e 1230 cm^{-1} . Estas devem ser associadas a interações do CO_2 com a alumina e também com o CeO_2 . Na curva *c*, referente à dessorção a 100°C , verifica-se uma significativa diminuição da quantidade de espécies presentes, possivelmente devido à eliminação de grande parte das espécies adsorvidas na alumina. Os picos observados são os seguintes: bandas largas em torno de 1600 e 1340 ; outro em 1433 cm^{-1} , e um pequeno pico a 1230 cm^{-1} . As adsorções em torno de 1600 e a 1230 cm^{-1} ainda são referentes a resíduos de espécies carbonáceas ligadas à alumina. As demais talvez possam ser associadas a carbonatos monodentados (Li C. e. col.^{13,14}). Na curva *d*, resultante da dessorção a 350°C , observam-se as seguintes absorções: 1597 , 1461 , 1394 e 1377 cm^{-1} . Estas absorções talvez possam ser associadas a espécies carbonatos polidentados internos ($1461\text{-}1377\text{cm}^{-1}$, Binet C. e col.¹⁵) e a hidrogenocarbonatos ($1597\text{-}1394\text{cm}^{-1}$, Binet C. e col.¹⁵) ou carboxilatos inorgânicos ($1597 - 1394\text{ cm}^{-1}$, Jin T. e col.²). A designação de bandas tipo hidrogenocarbonatos nessa faixa de temperatura (350°C) deve ser observada com cautela, pois a literatura (Binet C. e col.¹⁵) afirma que, no caso do CeO_2 mássico, estas espécies não são estáveis. Assim sendo, é mais provável que a dessorção a 350°C evidencie espécies tipo carboxilatos inorgânicos e carbonatos polidentados internos.

Verifica-se assim que a interação $\text{CO}_2 - \text{CeO}_2$ gera espécies estáveis a temperaturas elevadas.

Vale salientar que, no caso das espécies geradas via adsorção do CO_2 sobre o $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, as designações das diferentes espécies devem ser consideradas como sugestões, pois as informações disponíveis foram geradas para o CeO_2 mássico em diferentes condições de tratamento, textura etc. Essas questões podem interferir nos números de onda das espécies consideradas. Outro dado relevante a ser considerado é a forte absorção da alumina a partir de 1200 cm^{-1} , o que, sem dúvida, diminui a confiabilidade das designações, pois não permite observações nos baixos números de onda.

Na figura 6, tem-se os espectros de TPD referentes à adsorção a temperatura ambiente e a 400°C do catalisador 14%Ce-A.

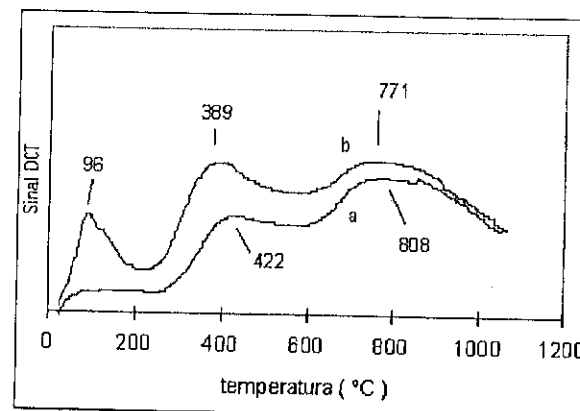


Figura 6- Perfis de TPD do catalisador 14%Ce-A obtidos após adsorção de CO_2 à temperatura ambiente (b) e a 400°C (a).

O perfil referente à adsorção à temperatura ambiente mostra a presença de picos nas seguintes temperaturas: 96, 389 e 771°C , o que indica a existência de, no mínimo, três espécies geradas pela adsorção do CO_2 sobre o $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Considerando-se os resultados obtidos nos estudos de espectrometria na região do IV, pode-se propor, neste caso, que o primeiro pico poderia ser associado a hidrogenocarbonatos ligados à alumina e a carbonatos monodentados; o segundo pico talvez possa ser assinalado como referente a carboxilatos, e o terceiro a carbonatos polidentados internos.

No caso da adsorção a 400°C , observa-se a presença de dois picos (422, 808°C). A designação desses picos talvez possa ser a mesma que a sugerida anteriormente, ou seja, carboxilatos e carbonato polidentado interno.

Apesar de não ser possível a quantificação correta da quantidade de CO_2 adsorvida pois os espectros não retornam à linha de base, pode-se estimar em 335 e 209 mmoles/g a adsorção à temperatura ambiente e a 400°C , respectivamente.

Pode-se verificar que a adsorção à temperatura ambiente resulta num volume adsorvido de CO_2 maior do que o obtido quando a adsorção ocorre a 400°C . Este resultado é esperado, pois as adsorções, de modo geral são favorecidas à baixa temperatura, com exceção, naturalmente, das adsorções ativadas. Sem dúvida, a

adsorção do CO_2 à temperatura ambiente sobre alumina deve colaborar para o aumento do volume de CO_2 adsorvido pelo sistema. Este fator deve ser considerado no caso do primeiro pico do TPD, onde as espécies se desorvem facilmente com o aquecimento. (vide fig. 6). No entanto, observa-se também no perfil de TPD, que mesmo espécies estáveis a temperaturas mais elevadas se encontram em maior quantidade quando a adsorção ocorre à temperatura ambiente. Pode-se assim, afirmar que a quantidade de CO_2 adsorvida à temperatura ambiente é maior que a que ocorre a 400°C devido à adsorção na alumina e, também, a uma maior adsorção de CO_2 pelo CeO_2 .

DISCUSSÃO

Os resultados de TPD e IV mostraram que a adsorção de CO_2 gera espécies estáveis na região de temperatura em que ocorre a reação, sendo que estas estão em maior concentração quando o contato ocorre à temperatura ambiente. Assim sendo, tem-se um maior envenenamento da superfície do óxido quando ocorre o contato com o CO_2 à temperatura ambiente, como verifica-se no caso dos ensaios que empregam ar contendo CO_2 , ou seja, ar do compressor, os quais apresentam menores taxas de reação dos que aqueles que utilizam ar sintético.

Os resultados de TPD evidenciaram que, na temperatura de reação, o CO_2 se adsorve na superfície do CeO_2 . Assim, o CO_2 gerado como produto de reação também pode envenenar a superfície dos catalisadores.

Verificou-se também que os catalisadores reduzidos e posteriormente oxidados "in situ" apresentavam a maior velocidade de transformação do propano. Considerando-se que o contato do CO_2 à temperatura ambiente com o $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gera espécies estáveis à temperatura reacional, pode-se supor que a simples manipulação dos catalisadores realizada após a calcinação e antes da admissão no reator deve ter gerado espécies carbonáceas. Este pré-tratamento deve ter eliminado grande parte desta contaminação, aumentando assim a velocidade de reação.

A queda observada na taxa de reação quando ocorre o aumento do teor de cério de 1,7 para 5%, pode ser consequência do aumento do grau de cobertura da alumina, a qual teria um papel preponderante nestas condições, devido à contaminação do CeO_2 pelo CO_2 . O aumento da taxa de reação com o aumento do teor de cério para 14% deve significar que, nesta concentração, existem sítios de CeO_2 livres de carbonatos e capazes de reagir.

É interessante notar que os catalisadores com concentrações baixas de cério (5, 1,7%) obtidos via precursor B são mais ativos do que os obtidos pelo precursor A. Este fato talvez possa também ser associado à participação da alumina nesta reação. No caso do precursor A, ou seja, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, tem-se sistemas que apresentam áreas de CeO_2 ligeiramente maiores que nos sistemas sintetizados a partir do precursor B. Quando se utiliza o primeiro precursor, tem-se uma menor superfície de alumina disponível e, assim, uma menor velocidade de reação. Outro aspecto que talvez deva ser considerado é a presença da fase dispersa de Ce^{3+} na alumina¹⁶. No caso dos sólidos sintetizados a partir do precursor A, esta espécie está em concentração muito maior do que a observada no precursor B, assim sendo, pode-se sugerir que estas espécies superficiais interfiram no comportamento catalítico da alumina diminuindo a sua atividade nesta reação.

Considerando-se informações da literatura, a oxidação total do propano deve ocorrer segundo o mecanismo de Mars e van Krevelen¹. A formação de compostos de carbono na superfície do CeO_2 , além de dificultar a adsorção dos reagentes, deve intervir

no fornecimento de oxigênio da rede cristalina pelo CeO_2 , pois a geração destas espécies carbonáceas envolve a participação dos oxigênios superficiais.

CONCLUSÕES

Estes resultados mostram que, de fato, a atividade catalítica do $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ na oxidação do propano é bastante perturbada, e, muitas vezes, praticamente eliminada devido à presença de espécies carbonáceas na sua superfície. Estas espécies podem ter três origens: contaminação anterior ao uso catalítico; contaminação pelos reagentes (caso dos catalisadores automotivos), e pelo próprio CO_2 gerado na reação. É possível que este processo de envenenamento interfira também no fornecimento de oxigênio que é a principal função do CeO_2 nos catalisadores automotivos.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Vitor L.S. Texeira da Silva pelas análises de termodesorção programada.

REFERÊNCIAS

- 1-Mars P., van Krevelen D., *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3**, 41, 1954.
- 2-Jin T., Zhou Y., Mains G. J. M., White J. M., *J. Phys. Chem.*, **91** 5931, 1987.
- 3-Breysse M., Guenin M., Claudel B., Veron J., *J. Catal.*, **28** 54, 1973.
- 4-Breysse M., Guenin M., Claudel B., Latrielle, H., Veron, J., *J. Catal.*, **27** 275, 1972.
- 5-Haitore T., Inoko J., Murakami Y., *J. Catal.*, **42**, 60, 1976.
- 6-Laachir A., "Etude des Proprietes Redox et Catalytiques de la Cerine - Influence du Rhodium" tese de doutorado - Universidade Claude Bernard- Lyon I, França (1991).
- 7-Appel, L.G. Dissertação Tese de Doutorado, "Características do Sistema Ce/Al com Diferentes Precursores", COPPE/UFRJ-1995.
- 8-Appel, G. L., Eon, G. J., Schmal, M., *7º Seminário Brasileiro de Catálise*, **1**, 480, Canela, 1993.
- 9-Johnson M.F.L., Mooi J., *J. Catal.*, **103**, 502, 1987.
- 10-Sam D. S. H., Soenem V., Volta J. C., *J. Catal.*, **123**, 417, 1990.
- 11-Parkins, N.D., *J. Chem. Soc. (A)*, 410, 1969.
- 12-Frety R., Lévy P.J., Perrichon V., Pitchon V., Primet M., Rogemond E., Essayem N., Chevrier M., Gauthier C., Mathis F., Third Congress on Catalysts and Automotive Pollution Control, CAPOC.III, abril 1994, v 2, 265.
- 13-Li C., Sakata Y., Arai T., Domen K., Maruya K., Onishi T., *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, (6): 1451, 1989.
- 14-Li C., Sakata Y., Arai T., Domen K., Maruya K., Onishi T., *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, (4): 929, 1989.
- 15-Binet C., Jodi A., Lavalley J.C., *J. Chim. Phys.*, **89**, 1779, 1992.
- 16-Appel L. G., Frydman A., Perez C. A. C., Eon J. G., Castner D. G., Campbell C. T., Schmal M., "XPS studies on $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and on $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ Catalysts" *Physica Status Solidi*, **b, 192**, 477, 1995.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Effect of Nature of Silica and P/V Ratio on Silica-Supported VPO Catalysts for the Selective Oxidation of Butane

J. M. C. Bueno¹
G. K. Bethke²
M. C. Kung²
H. H. Kung²

ABSTRACT

This study reports the findings of a systematic investigation of the effect of the nature of silica support and preparation method on the formation of VPO phases and their catalytic properties in the oxidation of butane to maleic anhydride. The interaction of VPO with silica was found to increase as the silica becomes more hydrophilic. For samples impregnated with a $\text{V}/\text{P}/\text{HCl}$ ($\text{P}/\text{V}=1.1$) solution followed by air activation at 500°C , X-ray diffraction (XRD) detected the formation of α -VOPO₄ on hydrophobic silica but XRD amorphous material on hydrophilic silica. Subsequent heating in N_2 for 2 h at 770°C produced primarily crystalline $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ on hydrophobic silica, but further heating produced additional crystalline phases due to reaction with silica. For the sample on hydrophilic silica, N_2 treatment for 2 h at 770°C formed a different phase, possibly α_1 -VOPO₄. Extended N_2 treatment produced phases similar to the hydrophobic sample, although in different proportions. These supported catalysts did not show the high selectivity to maleic anhydride in butane oxidation associated with unsupported $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. By increasing the P/V ratio, higher selectivity can be achieved on supported catalysts not containing $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1-INTRODUCTION

The commercial catalyst for the selective oxidation of butane to maleic anhydride is unsupported V-P-O. In this catalyst, the crystalline phase is vanadyl pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, but the P/V ratio can greatly affect the catalytic performance [1,2]. While the oxidation state of vanadium is IV in vanadyl pyrophosphate, V^V may also be present, depending on the reaction conditions and hydrocarbon used [3]. The driving force behind efforts to support vanadium-phosphorus-oxide (VPO) catalysts is the possibility of: a) increasing mechanical stability, and b) decreasing internal and external heat transfer resistance compared with the bulk catalysts. It has been reported in the literature that for silica-supported VPO ($\text{P}/\text{V}=1.1$) catalyst, α_1 -VOPO₄ [4] or amorphous phases [5] were formed. This paper reports the findings of a systematic investigation of the effect of the nature of silica support and preparation method on the formation of V-P-O phases and their catalytic properties. The variables studied were: (a) hydrophilicity of the silica, (b) type of V-P-O precursor, (c) activation procedure, and (d) P/V ratio.

2-EXPERIMENTAL

Preparation of unsupported catalysts (VPO bulk)

a) The unsupported $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ catalyst was prepared following the procedure described

¹DEQ/UFSCar

²Center for Catalysis and Surface Science, Ipatieff Laboratory, Northwestern University, Evanston

in reference 6 by reduction of V_2O_5 in aqueous HCl, followed by the addition of H_3PO_4 (labeled solution A). The mixture was refluxed for 1 h. It was then evaporated to dryness at 120°C to obtain the bulk precursor $VO(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$.

b) $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ was prepared as described in reference 7 by heating V_2O_5 with 85 % H_3PO_4 (P/V=7) under reflux for 16 hr. The solid formed was filtered and washed 3 times with H_2O and acetone. It could be converted to α - $VOPO_4$ by dehydration in air at 500°C for 24 h.

Preparation of supported catalysts (VPO/SiO₂)

Supported catalysts were prepared with two types of silica: amorphous, hydrophilic, fumed Cabosil L-90 silica (90 m²/g), and amorphous, hydrophobic, fumed Cabosil TS-720 silica (300 m²/g), and different impregnation solutions to form four different catalysts, labeled a, b, c, and d.

a- Prepared by impregnating L-90 with an appropriate amount of solution A to the desired loading.

b- Prepared by impregnating TS-720 with the desired amount of solution B. Solution B was obtained by first evaporating solution A to a concentration of 0.063 g V/cc, and then diluting it with acetone to form a solution with 0.019 g V/cc.

c- Prepared by impregnating L-90 with an appropriate amount of an aqueous solution of $VO(H_2PO_4)_2$, which was prepared by the procedure described in reference 8.

d- Prepared by impregnating L-90 with a solution of oxalic acid, ammonium metavanadate (2.5:1 molar ratio) and dibasic ammonium phosphate.

Catalyst Activation

Three different activation procedures were used. They are labeled I, II, and III.

I) The precursor of the bulk $(VO)_2P_2O_7$ or VPO/SiO₂ catalysts was heated in a flow of 41 ml/min of butane/O₂/He (2/20/78) at 2°C/min to 100°C, held at 100°C for 1 h, then heated at 10°C/min to 380°C and kept at 380°C for 8 h. The reaction gas was changed to butane/O₂/He (2/20/78), and the temperature was then increased to and held at 475°C for an additional 8 h.

II) The procedure was similar to I except that a mixture of butane/O₂/He (2/20/78), was used throughout the procedure.

III) The precursor was heated in air to 500°C and then kept at 500°C for 24 h.

Reaction Studies

Reactions were conducted in a tubular, fused silica microreactor in a flow system. The catalyst powder was held in place by quartz wool, and the void space upstream and downstream of the catalyst was filled with quartz chips to minimize gas phase reaction. The feed was 2% butane, 20% oxygen, and 78% helium, with a flow rate of either 41 ml/min or 70 ml/min.

The products were analyzed by on-line gas chromatography using a combination of molecular sieve, VZ-7 and Graphpac GB columns as described earlier [9].

Catalyst Characterization

The concentrations of vanadium and phosphorus in the samples were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP).

Laser Raman (LR) spectra were collected using the 514.5 nm line of a Coherent INOVA

70-2 Ar ion laser at 25 mW of power. The catalyst samples were pressed into wafers for analysis in air or in a flow of butane/O₂/He (0.99/10.2/88.81).

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected using a Rigaku diffractometer with Cu K_α radiation with a Ni filter. The XRD patterns of reaction-used samples were collected in air or in an air-tight cell fitted with a beryllium window, after the samples were cooled to room temperature in the reaction mixture.

3-RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 lists the catalysts used in this study.

Table (1): Summary of catalysts studied.

Catalyst	SiO ₂	Prep. Method	P/V	wt.%V/SiO ₂	Activation Procedure
Cat-a-1	L-90	a	1.10	8.5	I
Cat-a-2	L-90	a	1.10	8.5	III
Cat-a-3	L-90	a	1.10	25.0	II
Cat-a-4	L-90	a	1.35	10	I
Cat-b	TS-720	b	1.10	8.5	III
Cat-c	L-90	c	2.0	15	I
Cat-d	L-90	d	1.10	8.5	
Cat-bulk-a	-----	a	1.10	-----	I or II
Cat-bulk-b	-----	b	1.0	-----	I

XRD of bulk VPO catalysts

The transformation of the bulk precursor $VO(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$ depended on the activation procedure. The precursor activated by procedure II (in butane) showed poor crystallinity when the sample was first heated to 380°C, and the XRD pattern (Fig. 1 A) corresponded to that of a mixture of $(VO)_2P_2O_7$, α -, γ -, and δ - $VOPO_4$. These results agree with those described by Hutchings *et al.* [10] using Raman spectroscopy characterization. After further heating to 475°C, the crystallinity of the bulk catalyst increased, but the $VOPO_4$ phases were still present.

On the other hand, activation by procedure I (in butene to 380°C and then in butane) resulted in a sample that showed only the $(VO)_2P_2O_7$ pattern after heating to 380°C (Fig. 1 B). Further heating in butane to 475°C increased the crystallinity of this phase.

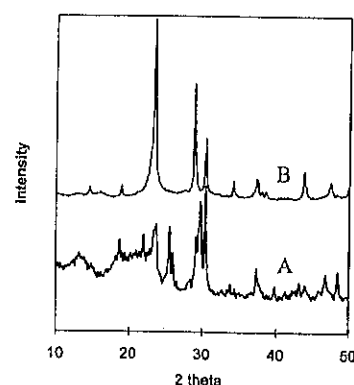


Figure 1. XRD of Cat-bulk-a (from $\text{VO}(\text{HPO}_4)0.5\text{H}_2\text{O}$): Curve A and B are for samples activated by procedures II (butane) and I (butene), respectively, to 380°C for 8 h.

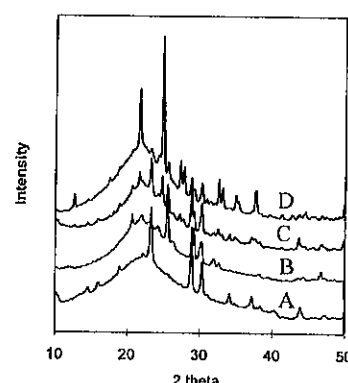


Figure 2. XRD of VPO/SiO_2 after activation by procedure III followed by heating in N_2 at 770°C for (x) h: A = Cat-b (2 h); B = Cat-a-2 (2 h); C = Cat-b (26 h); D = Cat-a-2 (26 h).

Sample Cat-bulk-b (from $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), activated with procedure I, showed an XRD pattern of a mixture of α_1 - VOPO_4 and $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. This agreed with the results published by Bordes [11], that α - and β - VOPO_4 are converted to vanadyl pyrophosphate in a reaction mixture of C_4 -hydrocarbon/air (400°C).

XRD of VPO/SiO_2 catalyst

The XRD patterns of the VPO/SiO_2 depended on the type of silica, the impregnation solution, and the activation procedure. Figure 2 shows the XRD of samples activated by procedure III followed by heating in nitrogen at 770°C . Cat-a-2, prepared with hydrophilic Cabosil L-90, showed a broad, featureless peak in the XRD pattern. After heating in N_2 for 2 h, small diffraction peaks of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ appeared, together with another crystalline phase, possibly α_1 - VOPO_4 [12]. Further heating in N_2 at 770°C for 24 h resulted in the appearance of other diffraction peaks that could be assigned to $(\text{VO})(\text{SiO})\text{P}_2\text{O}_7$ [13].

Cat-b, prepared with hydrophobic Cabosil TS-720, whether activated with procedure I (in butene-butane) or III (in air), showed XRD patterns with strong diffraction peaks at 18.8 , 21.6 , 28.4 and $34.1^\circ 2\theta$. This pattern could be assigned to ω - VOPO_4 [14]. After heating in N_2 for 2 h, the XRD pattern became that of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [12]. Further heating in N_2 at 770°C for 24 h resulted in an XRD pattern similar to that obtained with sample Cat-a-2 except for the relative

intensities. This suggests that different proportions of the phases may be present in the samples. Within experimental error, the P/V ratio of the supported samples did not change by heating at high temperature.

The effect of the impregnation solution was illustrated with samples Cat-a-1 and Cat-d. While the former sample was prepared with a $\text{V}/\text{P}/\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ solution and showed a broad XRD peak, the latter sample was impregnated with $\text{V}/\text{P}/\text{oxalic acid}$ solution, and its XRD pattern corresponded to α_1 - $\text{VOPO}_4/\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The results for sample Cat-d were similar to those obtained by Harding *et al.* [4], who demonstrated the formation of α_1 - VOPO_4 on Davisil silica.

The difference in the crystallinity between samples Cat-a-1 and Cat-d obtained with $\text{V}/\text{P}/\text{HCl}$ and $\text{V}/\text{P}/\text{oxalic acid}$, respectively, suggested an effect of dissolution of SiO_2 by HCl , resulting in stronger interaction of VOPO_4 with SiO_2 . Furthermore, the crystallinity and the VPO phase supported on silica changed with the nature of the silica surface and the precursor type. When the surface was changed from hydrophilic to hydrophobic, the supported VPO phase changed from amorphous to large crystallites observable with XRD.

Laser Raman spectroscopy

The effect of the nature of silica on the LR spectra of the samples is shown in Figure 3 for samples activated with procedure III. Sample Cat-a-2 showed a rather poorly resolved spectrum, consistent with its XRD amorphous structure. There were bands at about 942 , 1029 cm^{-1} , broad bands in the regions of the 700 - 850 and 450 - 550 cm^{-1} , and a band of very low intensity at about 600 cm^{-1} . The bands at 942 and 1029 cm^{-1} might be due to δ - VOPO_4 or $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12]. The Raman spectrum of bulk ω - VOPO_4 was not available for comparison. Cabosil silica showed broad bands in the region at about 700 - 800 , 600 and 400 - 500 cm^{-1} [9].

The higher loading sample Cat-a-3 showed broad bands at about 940 and 1040 cm^{-1} , a shoulder at about 990 cm^{-1} , and bands at 1080 and 1125 cm^{-1} . The bands at 940 and 1040 cm^{-1} , and the shoulder at 990 cm^{-1} are in the region characteristic of $\text{VOPO}_4/\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The presence of a broad band at 1080 cm^{-1} suggest the presence of δ - VOPO_4 . The Raman peaks of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ are at 921 cm^{-1} (intense) and 1126 cm^{-1} (weak) [12]. Thus, this phase might also be present.

Cat-b (Fig. 3A) showed strong bands at about 929 , 1019 and 1083 cm^{-1} , and a weak band at about 992 cm^{-1} which could be assigned to δ - VOPO_4 according to BenAbdelouahab *et al.* [12]. If this catalyst was activated in a reaction mixture using procedure II instead of in air (procedure III), a similar LR spectrum was obtained.

Figure 4 shows the LR spectra of samples activated by procedure III followed by heating in nitrogen at 770°C . Sample Cat-b, after heating for 2 h in N_2 , showed a band at about 927 cm^{-1} . This spectra can be assigned to $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, similar to the XRD results. Further heating for another 24 h resulted in a LR spectra which had an intense band at about 930 cm^{-1} and a lower intensity band at about 956 cm^{-1} . A very similar spectrum was obtained with sample Cat-a-2 after heating in nitrogen for 26 h. These LR spectra could be due to $(\text{VO})(\text{SiO})\text{P}_2\text{O}_7$, which was detected by XRD.

Reaction Studies

The catalytic properties of the bulk catalysts are shown in Table 2. The catalysts showed high selectivity for maleic anhydride at high butane conversions, consistent with the known properties of bulk VPO catalysts.

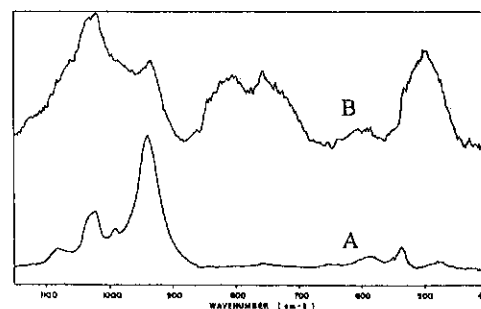


Figure 3. LR spectra of VPO/SiO₂:
A= Cat-b (procedure III); B= Cat-a-2.

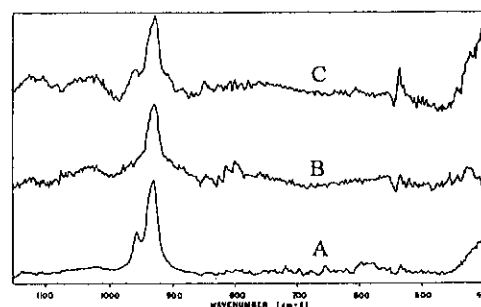


Figure 4. LR spectra of VPO/SiO₂ after activation by procedure III followed by heating in N₂ at 770°C for (x) h; A = Cat-b (26 h); B = Cat-b (2 h); C = Cat-a-2 (26 h).

Table (2): Activities and product distribution of the bulk catalysts in butane oxidation at 425°C.

Catalyst*	Temp. activation (°C)	Total flow ⁽¹⁾	butane conv (%)	% Selectivities			
				Maleic	CO	CO ₂	Catalyst wt (g)
Cat-bulk-a ³	475	41	50.8	67.2	22.0	10.8	2.000 ⁽²⁾
Cat-bulk-a ⁴	475	41	43.0	65.3	24.2	9.9	2.276 ⁽²⁾
Cat-bulk-b	490	70	7.7	52.9	34.1	13.0	1.000

(1) Total flow in ml/min; (2) precursor wt; (3) Activated with procedure II; (4) Activated with procedure I

Table (3): Activities and product selectivity in butane oxidation at 425°C over supported catalysts.

Catalyst	Temp. act. (°C*)	P/V	Total flow (ml/min)	% butane Conv	% Selectivity			
					Maleic	CO	CO ₂	Cat. Wt (g)
Cat-a-1	380	1.10	41	31.1	24.4	57.9	17.2	0.2800
Cat-a-1	485	1.10	41	32.5	24.9	57.4	17.7	0.2800
Cat-a-3(I)	380	1.10	41	25.7	29.2	54.7	16.1	0.3977
Cat-a-3(I)	485	1.10	41	27.0	28.5	56.1	15.5	0.3977
Cat-a-4	770/N ₂	1.35	70	29.6	24.5	58.7	16.8	0.6200
Cat-a-4	380	1.35	41	27.2	48.2	38.8	13.0	0.6600
Cat-a-4	485	1.35	41	34.4	46.6	40.0	13.4	0.6600
Cat-b (I)	380	1.10	41	30.5	29.1	54.7	16.3	0.3200
Cat-b (I)	485	1.10	41	34.6	28.8	53.3	18.0	0.3200
Cat-c	485	2.0	70	7.9	57.6	31.7	10.7	0.8000
Cat-b	770/N ₂	1.10	70	33.4	19.5	62.0	18.5	0.5100

* Samples labeled 770/N₂ had been heated in nitrogen after activation to 770°C.

The catalytic behavior of the supported catalysts are shown in Table 3. The selectivity increased as the P/V ratio increased. For catalysts of a similar P/V ratio and V loading, the selectivity was slightly lower for catalysts supported on the hydrophilic silica than on the hydrophobic silica. Since the XRD showed increased V-P-O particle size from hydrophilic to hydrophobic silica, these results suggest that the VPO-SiO₂ interaction decreased with silica hydrophobicity. Strong interaction of VPO with silica could result in a VPO phase deficient in phosphorous and correspondingly a lower selectivity.

Different from bulk VOPO₄, the silica-supported VOPO₄ is not reduced to (VO)₂P₂O₇ in reaction conditions. This behavior is independent of V loading and P/V ratio. The reduction

of $\text{VOPO}_4/\text{SiO}_2$ to $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ occurs only in N_2 at high temperature, and is much easier on the hydrophobic support compared to the hydrophilic support. However, the $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ does not show the high selectivity to maleic anhydride in butane oxidation associated with unsupported $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Extended high temperature treatment results in the formation of $(\text{VO})(\text{SiO})\text{P}_2\text{O}_7$. Finally, by increasing the P/V ratio, higher selectivity can be achieved on supported catalysts that do not contain $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4-CONCLUSION

The interaction of VPO with SiO_2 suppresses the formation of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ from the precursor ($\text{V}^{4+}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HCl}$) or $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. This interaction depends on the surface property of the silica. ω - VOPO_4 is formed under reaction conditions on a hydrophobic silica, which is converted to $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ by high temperature reduction in N_2 . On a hydrophilic silica, α - VOPO_4 may be formed. Prolonged heating in nitrogen resulted in reaction of VPO with silica to form $(\text{VO})(\text{SiO})\text{P}_2\text{O}_7$. However, the $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ formed on the hydrophobic silica is catalytically different than the unsupported material. These results provide another example of possible strong influence of a support in catalytic selective oxidation.

5-ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the U.S. Department of Energy, Basic Energy Sciences. J.M.C. Bueno acknowledges support from CNPq (Brasil) Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

6-REFERENCES

- 1- Centi, G., Catal. Today **16**, 5-26 (1993).
- 2- Centi, G., Trifiro, F., Ebner, J. R. and Franchetti, V. M., Chem. Rev. **88**, 55-80 (1988).
- 3- Ebner, J. R. and Thompson, M. R., Catal. Today **16**, 51-60 (1993).
- 4- Harding, W. D., Birkeland, K. E. and Kung, H. H., Catal. Letters **28**, 1-7 (1994).
- 5- Overbeek, R. A., Pekelharing, A. R. C. J., van Dillen, A. J. and Geus, J. W., Appl. Catal. **135**, 231-248 (1996).
- 6- Centi, G., Galassi, C., Manenti, I., Riva, A. and Trifiro, F., In *Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*; G. Poncelet et al. Eds.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1983; pp 543-551.
- 7- Bordes, E., Courtine, P. and Pannetier, G., Ann. Chim., **8**, n 2, 105-113 (1973).
- 8- Sananes, M.T., Hutchings, G.J., and Volta, J.C., J. Catal. **154**, 253-260 (1995).
- 9- Owens, L. and Kung, H.H., J. Catal. **144**, 202-213 (1993).
- 10- Hutchings, G.J., Desmartin-Chomel, A., Olier, R. and Volta, J.-C., Nature **368**, 41-45 (1994).
- 11- Bordes, E., Catal. Today **1**, 499-526 (1987).
- 12- BenAbdelouahab, F., Olier, R., Guillaume, N., Lefebvre F. and Volta, J. C., J. Catal. **134**, 151-167 (1992).
- 13- JC-PDS file # 30-1430.
- 14- JC-PDS file # 37-0809.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Influência do Nióbio no Caráter Ácido-base e na Estrutura do Catalisador VO_x Suportado em Alumina Gama.

. Maria das Neves Barroso Sathler¹
. Jean Guillaume Eon²

RESUMO

VO_x suportado em γ -alumina foi estudado após adição de nióbio, objetivando principalmente estrutura e caráter ácido-base. Vanádio foi adsorvido na alumina por adsorção contínua e nióbio por impregnação seca. Os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de XPS, UV-visível e IV. Os testes catalíticos foram realizados através da oxidação desidrogenativa do propano a 400°C. Foi encontrado que em coberturas abaixo da monocamada, vanádio e nióbio formam espécies superficiais pouco condensadas. A acidez de Lewis foi maior na presença de vanádio e a acidez de Brønsted é associada ao vanádio, o qual é determinante para maiores atividade e seletividade em propeno. A presença de nióbio não influenciou nas propriedades do vanádio superficial, mas diminuiu a adsorção de vanádio na γ -alumina.

ABSTRACT

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported vanadium oxides have been studied after the addition of niobium looking for effects on the structure and acid-base character. Vanadium oxide has been deposited following the continuous adsorption method and niobium by incipient wetness impregnation method. The catalysts have been characterized by XPS, UV-visible and IR. Catalytic tests have been performed using propane oxidation reaction at 400°C. For coverage below the monolayer both vanadium and niobium are observed in slightly condensed superficial species. Lewis acidity was found to be larger in the presence of vanadium and the founded Brønsted acidity is associated to vanadium presence which is determining for larger activity and selectivity in propene. Niobium presence did not contribute to modify the chemical properties of superficial vanadium but diminish the adsorption of vanadium on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

INTRODUÇÃO

Óxidos de vanádio suportados exibem interessantes propriedades catalíticas de oxidação seletiva ou completa. Essas reações, em geral, seguem o mecanismo redox de Mars e Van Krevelen. A primeira etapa do processo catalítico, correspondente à adsorção dissociativa do reagente, envolve o caráter ácido-base do catalisador. A performance do catalisador é portanto relacionada com suas propriedades redox e ácido-

¹Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica - UFRJ

²IQ/UFRJ

base. As diferenças no comportamento desses catalisadores geralmente são explicadas com base na natureza e distribuição das espécies de vanádio, as quais são influenciadas pela cobertura e caráter ácido-base do suporte¹. O objetivo desse trabalho é o estudo da estrutura e da acidez dos catalisadores do tipo VO_x suportados em γ -alumina, através da modificação de sua superfície pela adição de nióbio, cujas propriedades ácidas são bastante conhecidas.

EXPERIMENTAL

1- Preparação de catalisadores

Foram preparados três tipos de catalisadores suportados em alumina gama comercial Engelhard ($200\text{m}^2/\text{g}$). A cobertura obtida foi sempre abaixo da monocamada. Os catalisadores foram denominados: VO_x , NbO_x e VO_x/NbO_x . O catalisador VO_x foi obtido por adsorção contínua² a partir de solução de NH_4VO_3 0,05M, cujo pH 4 foi ajustado com solução de ácido nítrico. O catalisador NbO_x foi preparado por impregnação de solução de niobato de potássio comercial CBMM (AD1148) contendo o equivalente a 48,5% em Nb_2O_5 , cuja concentração foi definida com o objetivo de se alcançar a monocamada. O catalisador VO_x/NbO_x foi obtido através da técnica de adsorção contínua, que foi usada para obter os catalisadores VO_x , utilizando-se como suporte o catalisador NbO_x . Após cada adsorção ou impregnação, os catalisadores foram calcinados em mufla a 500°C por três horas.

2- Caracterização de catalisadores

A composição superficial foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer. A radiação de excitação foi $\text{MgK}\alpha$ em 1283 eV e as energias de ligação foram calculadas com relação ao pico contaminação C_{1s} (284,6 eV). A caracterização por técnica de Reflectância Difusa no UV-visível foi realizada em um espectrofotômetro VARIAN-CARY 5, com um acessório de Reflectância Difusa "Herrick"(DRS) de geometria "Praying Mantis". Os espectros Infra Vermelho(IV) de piridina foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 2000 FTIR com resolução de 4cm^{-1} . As pastilhas auto-suportadas do catalisador, contendo 25mg de massa e distribuídas em $2,54 \times 10^{-2}\text{cm}^2$ de área, foram pré-tratadas a 400°C em fluxo de O_2 (50ml. min^{-1}) por 1 hora. Em seguida a amostra foi resfriada, sob o mesmo fluxo, até a temperatura ambiente e após foi obtido o espectro. Prosseguiu-se com a introdução de 4 Torr de piridina na célula contendo o catalisador aquecido a 150°C por 1 hora. Finalmente foi feito vácuo de 10^{-5} Torr à mesma temperatura e foi tirado novo espectro da amostra. O espectro de piridina foi obtido utilizando-se o espectro da amostra pré-tratada como "background".

3- Teste Catalítico

As atividades dos catalisadores foram determinadas através da reação de oxidação do propano. O fluxo de alimentação foi de $36,42\text{ml. min}^{-1}$, contendo 2mol% propano em ar. A análise do produto foi realizada através de cromatografia gasosa em linha e a atividade foi medida a 400°C durante um período médio de 5-6 horas, com os produtos analisados a cada trinta minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no UV-visível são mostrados na figura 1. Pode ser observada uma banda assimétrica em 323nm para o catalisador VO_x , atribuída a uma banda de transferência de carga Ligante→Metal em vanadatos pouco condensados³. No espectro correspondente ao catalisador NbO_x , observa-se uma banda, também assimétrica, em 272nm atribuída por comparação com o espectro do hexaniobato⁴, a uma banda de transferência de carga de Ligante→Metal em niobatos pouco condensados. Para o catalisador VO_x/NbO_x , o espectro mostra uma banda assimétrica em 299nm com um ombro em 313nm, que considerando-se a baixa intensidade da banda relativa a NbO_x , é praticamente devido a VO_x .

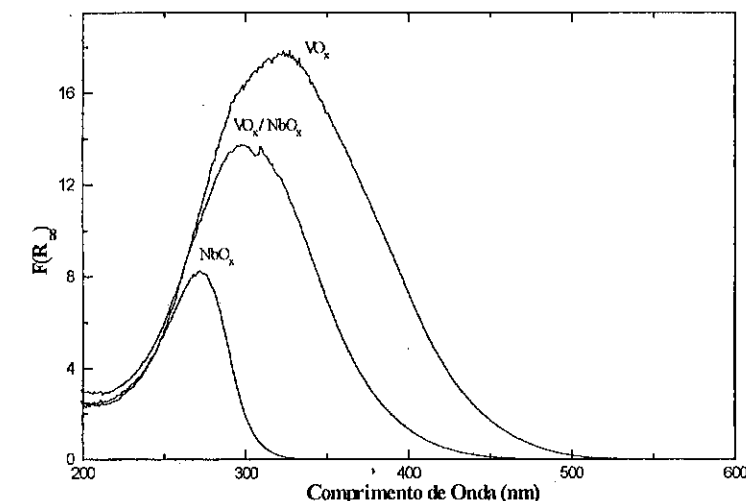


Figura 1: Espectros UV-visível dos catalisadores.

A tabela 1 contém os valores das energias de ligação de vanádio e nióbio para os catalisadores e as percentagens entre os componentes da superfície, obtidos a partir de medidas por XPS.

CATALISADOR	ENERGIA DE LIGAÇÃO(eV)		COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL		
	$\text{V}_{2p_{3/2}}$	$\text{Nb}_{3d_{5/2}}$	V/Al	Nb/Al	O/Al
VO_x	517,49		0,0558		1,8650
NbO_x		206,23		0,0610	
VO_x/NbO_x	516,64	206,90	0,0203	0,0563	1,8571

Tabela 1 : Medidas em XPS dos catalisadores e a composição superficial relativa.

Os resultados da tabela 1 mostram que as composições em vanádio e nióbio, para os catalisadores VO_x e NbO_x , se aproximam da monocamada(20% para óxidos de vanádio e 19% para óxidos de nióbio)⁵. As composições superficiais sugerem que a

presença de nióbio na superfície da alumina gama diminui a capacidade de adsorção do vanádio pela mesma. As energias de ligação correspondem a V^{5+} e Nb^{5+} .

A figura 2 ilustra os espectros de IV da piridina adsorvida sobre os catalisadores de vanádio suportados.

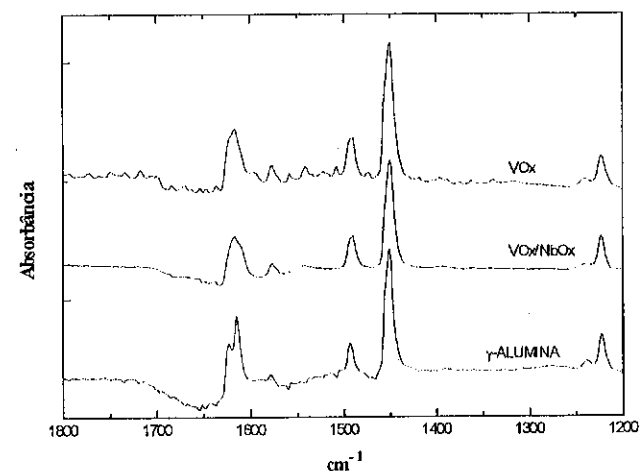


Figura 2 : Espectros FTIR da piridina adsorvida sobre os catalisadores e sobre a alumina.

As bandas em 1450, 1493 e 1620 cm^{-1} , características de piridina adsorvidas em sítios ácidos de Lewis, são observadas em todas as amostras. Já a banda em 1545 cm^{-1} , característica de piridina adsorvida em sítios de Bronsted, apesar da intensidade do ruído, pode ser observada no catalisador tipo VO_x . Esses resultados estão de acordo com Dakta *et alii*⁶ que encontraram que a adição de óxido de nióbio à superfície da alumina afeta as características dos sítios ácidos de Lewis e não cria sítios ácidos de Bronsted à baixa cobertura. Também estão de acordo com Blasco *et alii*¹ que, além dos sítios ácidos de Lewis, observou uma banda em 1545 cm^{-1} para o catalisador vanádio suportado em alumina.

Os resultados catalíticos obtidos através da desidrogenação oxidativa do propano sobre as amostras dos catalisadores, são mostrados na tabela 2

AMOSTRA	CONVERSÃO(%)	SELETIVIDADE(%)		
		C_3H_6	CO_2	CO
VO_x/γ -alumina	21,20	21,79	32,77	45,44
NbO_x/γ -alumina	1,97	-	-	-
$VO_x/NbO_x/\gamma$ -alumina	8,41	20,24	42,00	37,76

Tabela 2: Resultados catalíticos da oxidação do propano.

Os catalisadores são seletivos a propeno e óxidos de carbono, com exceção da amostra NbO_x , que foi incluída para comparação. A presença de vanádio é determinante para uma maior atividade e também para uma maior seletividade em propeno. A impregnação de nióbio na alumina gama, antes da adsorção de vanádio, abaixa a conversão do catalisador, mas praticamente não altera sua seletividade.

Ao se adsorver vanádio sobre a superfície da alumina gama, impregnada de nióbio na concentração atômica 6,1 (Nb/Al), portanto abaixo da monocamada⁵ (9,0), o que se obteve foi apenas 2,03 (V/Al) para a cobertura do catalisador VO_x . Esse fato indicou que vanádio se adsorve preferencialmente na superfície da alumina. Blasco *et alii*¹ encontraram que a concentração superficial final de vanádio depende das modificações do suporte. As composições relativas em vanádio e nióbio apresentadas na tabela 1 confirmam isso.

Os resultados em UV-visível apresentados na figura 1 sugerem que vanádio e nióbio estão na superfície praticamente sem interação entre si. A função Kubelka Munk, referente ao catalisador VO_x/NbO_x , pode ser interpretada qualitativamente como uma composição das funções dos dois outros catalisadores, VO_x e NbO_x . Em ambos os casos as espécies formadas são dispersas e pouco condensadas^{3,4} e a intensidade da banda relativa ao catalisador NbO_x é relativamente baixa. Esses resultados, associados ao que se consegue adsorver de vanádio na superfície da alumina gama modificada por impregnação de nióbio (tabela 1), reforçam a idéia de que vanádio e nióbio interagem diretamente com a alumina e não significativamente entre si.

Dakta *et alii*⁶, estudando propriedades ácidas de catalisadores óxido de nióbio suportado, encontraram para o suporte alumina 180 m^2/g e com cobertura próxima à utilizada neste trabalho que o número de sítios de Lewis diminuiu. Para essa determinação Dakta utilizou o coeficiente de extinção molar integral para piridina $\epsilon = 1,11 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$. Utilizando esse mesmo valor obtivemos os resultados listados na tabela 3.

Amostra	VO_x (9,5%) ^a	VO_x/NbO_x (3,2%) ^a , (13,2%) ^b	γ -alumina	Al_2O_3 ^c	12% Nb_2O_5 ^c
Quantidade de SAL ^d ($\mu\text{mol/g}$)	332	248	295	199	130

Tabela 3: Quantidade de micromoles de sítios ácidos de Lewis por grama de catalisador.

^apercentagem em peso de V_2O_5

^bpercentagem em peso de Nb_2O_5

^cvalor da literatura, referência 6

^dsítios ácidos de Lewis

A presença de vanádio aumentou o número de sítios de Lewis enquanto a presença de nióbio o diminuiu. A comparação com os valores da literatura sugere que os sítios de vanádio e de nióbio são independentes. Oliveira *et alii*⁷ estudando óxidos de alumínio e nióbio como novos suportes de catalisadores, concluíram que óxidos de vanádio ligados à hidroxila são sítios mais ácidos que óxidos de nióbio ligados às mesmas hidroxilas. Turek e Wachs⁸, pesquisando sobre as propriedades ácidas da alumina impregnada – separadamente – de óxido de vanádio e de nióbio, encontraram que a adsorção de CO_2 diminui quando esses óxidos ácidos são impregnados na alumina, indicando que os sítios básicos da alumina diminuem após a impregnação de nióbio. Khader⁹, estudando a acidez superficial de catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 , encontrou que catalisadores com baixa cobertura em vanádio exibiam acidez de Bronsted devido a

espécies V-OH e acidez de Lewis devido a íons alumínio não cobertos e a íons vanádio insaturados. Esse fato se mostra em acordo com os nossos resultados, pois somente nas amostras com vanádio foi observada a presença da banda relativa aos sítios de Bronsted e a banda relativa aos sítios de Lewis cresceu nessas amostras. Os resultados aqui encontrados apóiam o modelo no qual o vanádio se adsorve na superfície da alumina através das mesmas hidroxilas básicas que o nióbio. Por isso, o vanádio adsorvido após a impregnação do nióbio - amostra VO_x/NbO_x - resulta em uma concentração que, somada à do nióbio, se aproxima da obtida quando se adsorve vanádio diretamente na alumina, amostra VO_x . Do mesmo modo, no teste catalítico a influência do nióbio recairia sobre o fato dele ocupar os sítios de adsorção que seriam ocupados pelo vanádio, resultando num catalisador com menores atividade e seletividade. Outro aspecto a ser considerado é a atividade por átomo de vanádio, que é 11% maior para o catalisador VO_x/NbO_x do que para o catalisador VO_x , que pode ser relacionado com o fato de o vanádio dispor de menos espaço para se adsorver e formar fases mais condensadas, que são responsáveis pela maior atividade desse catalisador³.

CONCLUSÕES

A impregnação do hexaniobato de potássio pode resultar numa cobertura em nióbio abaixo da monocamada. A adsorção contínua de vanádio sobre a alumina impregnada de nióbio pode resultar em cobertura abaixo da monocamada em nióbio e vanádio. As espécies superficiais de vanádio e de nióbio, que se formam em cobertura abaixo da monocamada, são de estruturas dispersas e pouco condensadas. Vanádio e nióbio se adsorvem preferencialmente na alumina e não interagindo entre si. A presença do nióbio modifica o caráter ácido-base da superfície do catalisador, mas o caráter ácido-base do sítio de vanádio permanece inalterado. A presença de óxidos de nióbio não modifica significativamente o desempenho do catalisador óxido de vanádio suportado em γ -alumina quanto à atividade e seletividade na reação de oxidação desidrogenativa do propano.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ENGELHARD, que nos forneceu a alumina, ao NUCAT, que cedeu os instrumentos para a caracterização dos catalisadores, e ao INT, que possibilitou a realização dos testes catalíticos.

REFERÊNCIAS

1. T. Blasco, J. M. López Nieto, A. Dejoz e M. I. Vázquez, *J. Catal.*, **1995**, 157, 271
2. M. Scheefer, F. M. A. Merola, M. N. B. Sathler e J. G. Eon, em *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, **1995**, vol. 2, p. 184
3. J. G. Eon, R. Olier e J. C. Volta, *J. Catal.*, **1994**, 145, 318
4. P. R. S. Medeiros, P. G. P. Oliveira e J. G. Eon, em *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, **1995**, vol.2, p.80
5. A. M. Turek e J. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5000
6. J. Datka, A. M. Turek, J. M. Jehng e J. E. Wachs, *J. Catal.*, **1992**, 135, 186
7. P. G. P. Oliveira, J. G. Eon e J. C. Volta, *J. Catal.*, **1992**, 137, 257
8. M. M. Khader, *J. Mol. Catal.*, **1995**, 104, 87

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Caracterização da monocamada de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ - Influência do Método de Preparação

- Evandro Brum Pereira¹
- Marcelo Maciel Pereira^{1,2}
- Lan Yu Lau³
- Martin Schmal^{1,4}

RESUMO

A síntese do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ foi realizada com os precursores etóxido de nióbio e complexo amoniacal de nióbio. Os resultados de TPR, DRX e IV indicaram que o sistema preparado com o etóxido de nióbio apresentou uma melhor interação Nb-Si, e favoreceu uma maior cobertura da sílica pela nióbia. Os materiais apresentaram uma boa estabilidade hidrotérmica. O sistema preparado com o complexo amoniacal de nióbio apresentou uma pequena formação de fase cristalina e uma maior estabilidade hidrotérmica.

ABSTRACT

The synthesis of the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ system was carried out with niobium ethoxide and ammoniacal complex of niobium as precursors. The TPR, XRD and IR results showed a better Nb-Si interaction with niobium ethoxide as precursor, favouring a greater coverage of SiO_2 by niobium. These materials presented a good hydrothermal stability. The system prepared by using the ammoniacal complex of niobium presented a small formation of crystalline phase and a better hydrothermal stability.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas nióbia-sílica e nióbia-alumina têm sido estudados por vários grupos, principalmente os de Ko¹⁻⁴, Wachs⁵⁻⁷ e Iwasawa^{8,9}.

A grande vantagem destes sistemas é poder reunir as propriedades dos dois óxidos. A sílica apresenta uma boa estabilidade térmica¹⁰, por outro lado a nióbia apresenta propriedades de acidez⁶, bem como o fenômeno de forte interação metal suporte (SMSI)¹¹. Todavia, a interação do metal com a nióbia suportada em alumina ou sílica não é tão forte quanto a interação do metal suportado no óxido mássico¹².

Um ponto muito discutido na literatura é a formação da monocamada da nióbia sobre a sílica. Ko et al³ propuseram não só a formação de uma monocamada de nióbia sobre a sílica bem como a formação de uma segunda e terceira camadas. Iwasawa et al⁹ prepararam o sistema nióbio em sílica e os resultados também indicaram a formação de uma monocamada. No entanto, o método de preparação através da reação entre os grupos silanóis da sílica e o etóxido de nióbio, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, é extremamente caro e não oferece nenhuma possibilidade de ser utilizado industrialmente.

¹ Núcleo de catálise / PEQ / COPPE / UFRJ

² Instituto de Química / UFRJ

³ Cenpes / Petrobrás

⁴ Escola de Química / UFRJ

Cabe ressaltar que as preparações que indicaram a formação de uma monocamada de nióbio sobre a sílica, utilizaram como precursor compostos maiores do que a nióbia de modo que o Nb_2O_5 superficial era obtido por uma etapa de calcinação. O material era então submetido a uma nova reação. Dessa forma a formação da monocamada seria hipotética e sempre existiria uma parte da sílica descoberta. Com nova adição de nióbia se chegaria a um sistema com a sílica totalmente coberta, mas por outro lado, a nióbia já estaria sendo depositada sobre a nióbia. Iwasawa et al.⁹ não observaram picos referentes ao Nb_2O_5 mássico nos resultados de raios-X, indicando que não existiria a formação de nióbia mássica, ou que a nióbia estaria depositada com tamanhos de partículas menores que 2 nm.

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar o material nióbia-sílica por dois métodos distintos: o método utilizado por Iwasawa et al.⁹ e um desenvolvido por Pereira et al.¹³.

2. EXPERIMENTAL

2.1 - Síntese dos sistemas

O materiais foram sistetizados por dois métodos distintos.

Metodologia 1: Síntese segundo⁹.

A sílica OX50 (DEGUSSA) era seca a 200°C durante 30 minutos e submetida a refluxo de hexano em uma câmara contendo nitrogênio U.P., previamente seco em peneira molecular 5 Å para evitar traços de água, por aproximadamente 2 horas com o precursor etóxido de nióbio. O material sintetizado era lavado a vácuo com hexano para se retirar o precursor que não reagiu com a sílica. O material era então calcinado em ar a 500°C durante a noite para ser posteriormente reutilizado. Foram utilizados 5 ciclos de preparações sucessivas até atingir 100% da monocamada teórica (30, 50, 70, 90 e 100%, respectivamente). No 5º ciclo obteve-se 7,4%¹ em massa de nióbia (teor teórico para se cobrir toda a sílica).

Metodologia 2: Síntese segundo¹³

A sílica OX50 era adicionada a 200 ml de água deionizada contendo o complexo amoniacal de nióbio, composto fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, previamente dissolvido. A reação tinha duração de 4 horas. O material era seco a 100°C e lavado com água para retirar o precursor não reagido. O material era calcinado em mufla a 500°C com uma taxa de 10°C/min, para ser posteriormente reutilizado. O teor de 7,7% em Nb_2O_5 foi obtido com duas etapas de preparações sucessivas. Este material foi denominado $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ II.

2.2 - Temperatura Padrão de Redução

A amostra foi submetida a redução até 1000°C com uma taxa de 10°C/min em uma mistura de 10% H_2/N_2 . A vazão utilizada foi de 60ml/min.

2.3 - Área superficial

A amostra foi tratada sob vácuo a 300 °C durante 3 horas e submetida a fisorção no aparelho Asap 2000.

2.4 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

As amostras calcinadas foram analisadas por XPS visando observar os espectros das linhas de XPS do O1s obtidos, para se verificar a eventual formação da ligação Nb-O com a formação da

¹ resultados obtido por fluorescência de raios-X.

monocamada de Nb_2O_5 em SiO_2 . As análises de XPS foram realizadas num equipamento Perkin-Elmer 1257 com um ânodo de Mg a 200 W ($h\nu = 1253,6$ eV). Os espectros foram analisados em termos das intensidades relativas e deslocamento químico do O, Nb e Si. O efeito de carga foi corrigido usando o pico C1s, com energia de ligação fixada em 284,6 eV. O cálculo das razões atômicas (Nb/S) foi realizado através da determinação das áreas dos picos Nb3d, Si2p após a subtração do fundo inelástico (background) de acordo com Shirley¹⁴ e correção das intensidades pelos respectivos fatores de sensibilidade.

2.5 - Difração de Raio-X

A técnica de difração de raios-x foi utilizada visando verificar a presença de Nb_2O_5 cristalino nos diferentes ciclos de preparação da monocamada. As análises foram realizadas com um difratômetro Philips PW 1710 usando a radiação $\text{CuK}\alpha$. As condições experimentais utilizadas foram 40 kV, 35 mA e uma velocidade de varredura de 2,4°/min.

2.6 - Espectroscopia de Infravermelho

Utilizou-se esta técnica com o objetivo de acompanhar a neutralização dos grupamentos silanóis da sílica na região de 3750 cm^{-1} , durante a etapa de preparação da monocamada de nióbia em sílica. As amostras foram tratadas durante 3 horas sob vácuo a 450 °C. Os espectros foram obtidos usando um equipamento System 2000 da Perkin Elmer a transformada de Fourier.

3. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

3.1 - Materiais sintetizados

Tabela 1 - Materiais e propriedades superficiais

Precursor	Denominação	Área (m^2/g)	Vapor (m^2/g)	(Nb/Si) _s	(Nb/Si) _t
	Sílica OX50	50	47	-	-
Etóxido de nióbio	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I	50	34	0,287	0,120
Complexo amoniacal de nióbio	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ II	50	41	0,037	0,125

(Nb/Si)_s razão atômica entre nióbio e sílica superficial calculada pelos resultados de XPS.

(Nb/Si)_t razão atômica entre nióbio e sílica total calculada por fluorescência de raios-X.

Vapor m^2/g área superficial após um tratamento com vapor por 2h a 800°C.

3.2 - Temperatura Padrão de Redução

A figura 1 apresenta os perfis de TPR dos diferentes sistemas estudados normalizados pelo nióbio total. O sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I apresentou um consumo de hidrogênio até 1000°C de 34 μmoles de H_2/g de material. O material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ II já apresentou uma região de consumo semelhante ao do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I, com máximo em torno de 903°C, e com consumo total de 68 μmoles de H_2/g de material. Observa-se que a nióbia mássica apresenta um consumo de hidrogênio em duas regiões distintas: a 590 e 870 °C, respectivamente.

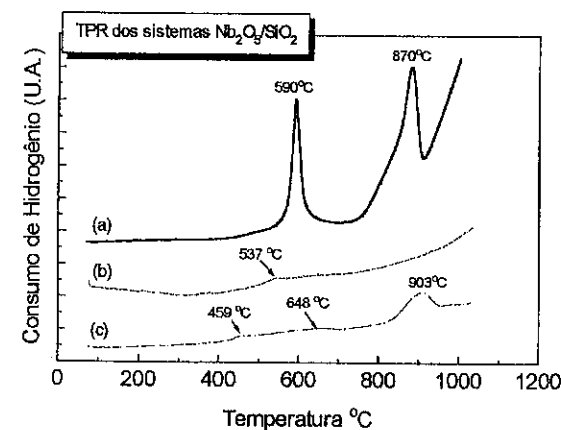


Figura 1 - Perfis de TPR para os sistemas nióbia/silica. (a) Nb_2O_5 (oxalato de nióbio calcinado); (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I e (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ II.

3.3 - Difração de Raios-X

Os espectros de difração de raios-X dos diferentes materiais podem ser visualizados na figura 2. O espectro de raios-X do material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I (a), não apresentou picos referentes à nióbia mássica (Nb_2O_5). Por outro lado, o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ II (b) já apresentou uma pequena formação de fases cristalinas. No entanto o sinal ainda se confunde com o ruído da análise indicando que a dispersão de ambos os materiais parece ser grande.

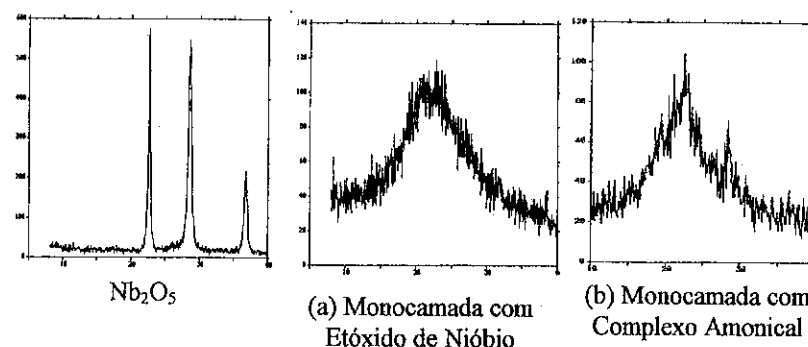


Figura 2 - Difratogramas de raios-X do padrão de Nb_2O_5 e da monocamada (MC) obtida com os diferentes métodos de preparação.

3.4 - Espectroscopia de Infravermelho

A cobertura da sílica pela nióbia pode ser notada pela diminuição das bandas referentes aos grupos silanóis existentes na superfície da sílica. O pico a 3745 cm^{-1} foi monitorado, e pode ser observado na figura 3. O material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I (c) apresentou uma banda menos intensa nesta região, indicando que a sílica estaria com uma cobertura mais efetiva.

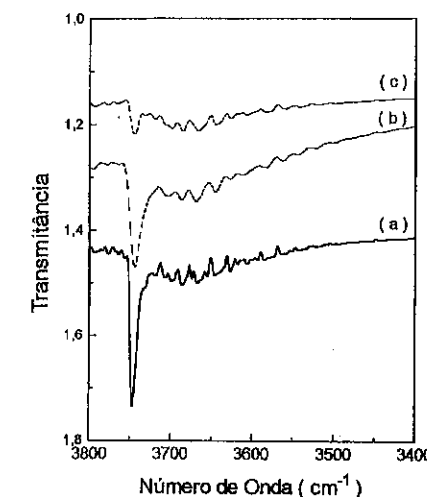


Figura 3 - Espectros infravermelhos dos grupamentos silanóis após a impregnação da sílica. (a) SiO_2 ; (b) complexo amoniacal e (c) etóxido de nióbio.

3.5 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

As figuras 4 e 5 apresentam os espectros de XPS da região O1s dos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ sintetizados com etóxido de nióbio e complexo amoniacal de nióbio, respectivamente. A figura 4 mostra que o espectro de XPS dos elétrons O1s do material preparado com o etóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ I) contém uma estrutura de banda múltipla. Nota-se que esta banda é formada pela superposição de no mínimo duas bandas: uma banda a $532,36\text{ eV}$ (73,43% de contribuição) e uma outra a $530,34\text{ eV}$ (26,57% de contribuição). O pico dominante a $532,36\text{ eV}$ está de acordo com a energia de ligação do elétron O1s para a sílica¹⁵ e os átomos de oxigênio na matriz da sílica trazem a contribuição básica ao espectro. A banda O1s a $530,34\text{ eV}$ é atribuída ao oxigênio na unidade do Nb_2O_5 . Entretanto, os espectros de XPS dos elétrons O1s do material sintetizado com o complexo amoniacal ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ II), apresentado na figura 5, contém somente um pico simples com uma energia de $532,6\text{ eV}$, característica do O^{2-} da SiO_2 .

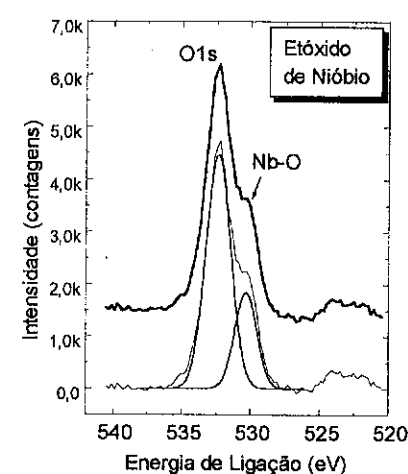


Figura 4 - Espectro de XPS da região O1s do sistema preparado com etóxido de nióbio.

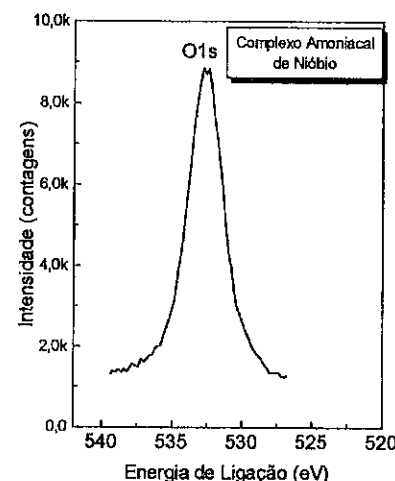


Figura 5 - Espectro de XPS da região O1s do sistema preparado com o complexo amoniacal de nióbio.

4. DISCUSSÃO

A síntese destes materiais é de grande interesse, visto que pode combinar as propriedades de ambos os materiais e também aumentar a área efetiva do material. No entanto estes novos materiais devem apresentar grande estabilidade, além de preservar as características da fase dispersa.

A estabilidade destes sistemas tem sido intensamente discutida na literatura. Ko et al³ observaram uma perda de 20% da área superficial com um tratamento com vapor. A perda de área ficou nesta faixa para o sistema Nb₂O₅/SiO₂ II e foi cerca de 30% para o sistema Nb₂O₅/SiO₂ I.

Os resultados de TPR também permitem estimar a interação da nióbia com a superfície. A nióbia mássica apresentou acima de 350°C duas regiões de destaque (vide figura 1): um pico a baixa temperatura com consumo entre 350 e 650°C e outro acima de 700°C. O perfil do material Nb₂O₅/SiO₂ II preserva apenas uma região de consumo, deslocada para maior temperatura, com máximo em torno de 900°C. A alteração do perfil de TPR para o Nb₂O₅/SiO₂ I é ainda mais drástica. O perfil de redução apresenta apenas um pequeno consumo de hidrogênio, distribuído ao longo de todo o perfil, sem nenhum pico de consumo. Estes resultados indicam que com a metodologia I houve uma maior interação entre o Nb₂O₅ e a sílica.

Os resultados de raios-X, observados na figura 2, não mostraram nenhum pico atribuído ao nióbio mássico no método I; por outro lado já indica uma pequena formação desta fase cristalina para o material Nb₂O₅/SiO₂ II. A cobertura dos sítios de hidroxila também parece ligeiramente maior com o método de preparo I.

A vantagem da utilização da sílica está relacionada com a sua estabilidade térmica e hidrotérmica já que a nióbia apresenta menor estabilidade. O tratamento com vapor indicou que o material composto apresentava perda da área superficial. Entretanto o material Nb₂O₅/SiO₂ II parece apresentar uma estabilidade ligeiramente maior que a do material Nb₂O₅/SiO₂ I. Os resultados de TPR, IV e raios-X indicaram claramente que o método I conduziu a uma melhor interação da nióbia com a sílica. Estes resultados estariam de acordo com uma menor estabilidade hidrotérmica apresentada pelo material Nb₂O₅/SiO₂ I. O material final, apresentando uma maior interação da nióbia com a sílica, estaria alterando as propriedades da nióbia e da sílica.

Iwasawa et al⁹ propuseram um modelo para o composto bidimensional da nióbia sobre a sílica. Esse novo sistema apresenta propriedades muito diferentes dos sistemas isolados e, portanto, as propriedades químicas também devem ser distintas.

Os espectros de XPS das linhas do O1s obtidos com o sistema Nb₂O₅/SiO₂ I foram particularmente interessantes. Estes espectros foram semelhantes aos obtidos com o catalisador modelo NbO_x/SiO₂/Si(100), estudado por Verpoort et al¹⁶, apresentando duas bandas: uma a 532,36 eV e outra a 530,34 eV. A tabela 2 compara a contribuição destas duas bandas (Nb-O e Si-O) na banda O1s destes dois materiais.

Tabela 2 - Contribuição das bandas Nb-O e Si-O na banda O1s dos diferentes sistemas.

Banda O1s (eV)	Sistema Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ I (este trabalho) (%)	Catalisador Modelo NbO _x /SiO ₂ /Si(100) (ref. 16) (%)
530,34 (Nb-O)	26,6	25,9
532,36 (Si-O)	73,4	74,0

Os resultados apresentados na tabela 2 mostraram uma excelente concordância dos espectros das bandas O1s obtidos para estes dois sistemas.

Verpoort et al¹⁶ também prepararam uma monocamada de ácido nióbico em sílica (pó) e o espectro O1s foi semelhante ao obtido com o material Nb₂O₅/SiO₂ II: o espectro continha somente um pico simples com uma energia de ligação de 532,4 eV, característica do O²⁻ da sílica (SiO₂).

A análise de XPS do material Nb₂O₅/SiO₂ I produziu espectros com uma excelente resolução espectral, podendo ser comparados satisfatoriamente com os espectros obtidos com sistemas modelos.

5. CONCLUSÕES

Os materiais Nb₂O₅/SiO₂ sintetizados usando os diferentes precursores apresentaram uma boa estabilidade hidrotérmica. Estes materiais apresentaram também uma boa interação da nióbia com a superfície e houve uma maior interação da nióbia com a sílica quando se utilizou o etóxido de nióbio para a preparação da monocamada. Os difratogramas de raios-X não apresentaram nenhum pico atribuído à nióbia mássica no sistema Nb₂O₅/SiO₂ I. O material Nb₂O₅/SiO₂ I apresentou espectros de XPS de excelente resolução, comparáveis aos espectros obtidos com o sistema modelo NbO_x/SiO₂/Si(100). Estes sistemas, em função de apresentarem propriedades totalmente diferentes dos sistemas isolados, estão sendo usados como suportes em várias reações catalíticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Carlos André Perez, Marcos Anacleto da Silva e Liliâne Simões Batista pelas colaborações prestadas.

E. B. Pereira agradece ao CNPq pela suporte financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

M. M. Pereira agradece ao suporte recebido pela Fábrica Carioca de Catalisadores e ao CENPES/Petrobrás.

Referências:

1. Blackmond D.G. e Ko E. I., J. Catal., 94, 1985, 343-352.
2. Marcelin G., Ko E.I. e Lester J., J. Catal., 96, 1985, 202-209.
3. Ko E. I., Baffali R., Nuhfer N.T. e Wagner N.J., J. Catal., 95, 1985, 260-270.
4. Mauer S.M., D.Ng e Ko E.I., Catalysis Today, 16, 1993, 319-331.
5. Jehng J.M. e Wachs I.E., Symposium on New Catalytic Materials and Techniques Presented Before The Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society, Miami Beach Meeting, September 10-15, 1989, 546-550.
6. Datka J., Turek A.M., Jehng J.M. e Wachs I. E., J. Catal., 135, 1992, 186-199.
7. Michael A. Vuurman e Wachs I.E., J. Phys. Chem., 96, 1992, 5008-5016.
8. Ichikuni N. e Iwasawa Y., Catalysis Today, 16, 1993, 427-434.
9. Asakura K e Iwasawa Y., J. Phys. Chem., 95, 1711-1716 (1991).
10. Merrel, L.L., Grenoble, D.C., Kim, C.J. e Dispenziere N.C., J. Catal., 107, (1987), 463-470.
11. Tauster S.J., Fung S.C. e Garten R.L., J. Am. Chem. Soc. 100, 170 (1978).
12. Nakamura Z. H., Kunimori K., Yokoyama Y., Asano H., Soma M. e Uchijima T., J. Cat. 119, 33-46 (1989).
13. Pereira. M.M., Tese de doutorado em andamento - PEQ/COPPE/UFRJ 1997.
14. Shirley D.A., Phys. Rev., B5, 4072 (1972).
15. Gross Th., Ramm M., Sonntag H., Unger W., Weijers H.M. e Adem E.H., Surf. Interface Anal., 18, 522 (1992).
16. Verpoort F., Doncker G. De, Bossuyt A.R., Fiermans L. e Verdonck L., J. Electron Spectr. and Rel. Phenom., 73, 271-281 (1995).

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Modelagem Matemática de Reator de Membrana para Reforma a Vapor de Metano: Modelo Isotérmico

E. M. Assaf¹
C.D.F. Jesus²
J. M. Assaf²

RESUMO

Neste trabalho desenvolve-se um modelo matemático unidimensional e isotérmico de um reator de membrana para reforma a vapor de metano. O objetivo é comparar as conversões máximas de metano obtidas com este reator e com o reator convencional de leito fixo. O mecanismo de permeação através da membrana foi baseado na 1ª Lei de Fick. As variáveis estudadas incluem: temperatura de reação, vazão de alimentação de hidrogênio e espessura da membrana. Os resultados obtidos mostram que a conversão de metano é sempre superior com o reator de membrana quando comparada com o reator convencional de leito fixo.

ABSTRACT

In this work a mathematical modeling of a membrane unidimensional, isothermic reactor for methane steam reforming is developed. The main objective is to compare the maximum yield for methane conversion in this reactor compared with conventional fixed bed one. The first Fick's law was used to describe the hydrogen permeation mechanism. The variables studied include: reaction temperature, hydrogen feed flow rate and membrane thickness. The results show that the membrane reactor presents a higher methane conversion yield compared to the conventional fixed bed reactor.

INTRODUÇÃO

O processo de reforma catalítica a vapor de metano consiste na reação de metano com vapor d'água, em presença de catalisador de níquel, produzindo uma mistura de H₂, CO, CO₂ e CH₄. Este processo se constitui, atualmente, na principal rota mundial para a produção de hidrogênio e gás de síntese para amônia e metanol.

A reação de reforma a vapor de metano ocorre industrialmente em reatores multitubulares catalíticos de leito fixo. A planta é composta de duas unidades: o reformador primário, onde ocorre a reação do gás natural com vapor d'água, e o reformador secundário, onde é adicionado ar, para fornecer o nitrogênio necessário para a síntese de amônia, e o oxigênio para reagir com o gás natural efluente do reformador primário, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio.

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

²Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, SP.

A reforma a vapor de metano envolve duas reações reversíveis: a reforma e a reação de deslocamento ("shift") gás-água. A reação de reforma é endotérmica e limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, o desenvolvimento de um processo de separação baseado numa membrana, tem aberto uma possibilidade de aumentar a conversão do processo de reforma. Com a contínua retirada do hidrogênio através da membrana ocorre o deslocamento do equilíbrio químico no sentido dos produtos, resultando num aumento da conversão de metano. O reator de membrana apresenta a grande vantagem de fornecer hidrogênio, com o mesmo grau de conversão e maior pureza do que o obtido em reator convencional, porém, em condições mais brandas de operação. O reator de membrana permite abandonar a limitação do equilíbrio termodinâmico como função da temperatura, por uma limitação de transferência de massa, função da porosidade e difusividade da membrana.

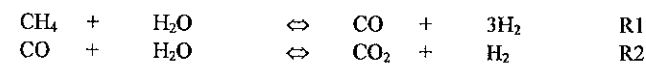
Neste contexto, este trabalho tem por objetivo modelar matematicamente um reator de membrana unidimensional, estacionário e isotérmico, onde ocorre o processo de reforma a vapor de metano, para a obtenção de hidrogênio, para avaliar o comportamento das conversões máximas obtidas e comparar com os resultados obtidos através do reator convencional.

REFORMA A VAPOR DO METANO

O Processo

Na reforma a vapor de metano, este é misturado com vapor d'água na razão molar de 1:3 a 1:4 e alimentado ao reator catalítico de leito fixo. O catalisador comercial é composto de níquel suportado em α -alumina. O reator industrial é constituído por um feixe de tubos verticais (entre 10 e 900) de 7 a 16 cm de diâmetro interno e 6 a 12 m de comprimento, recheados com catalisador e inseridos numa fornalha radiante (forno tipo caixa). A temperatura da alimentação está na faixa de 600°C e a pressão varia de 1,5 a 3,0 MPa⁽¹⁾. A temperatura de saída é estabelecida pelas limitações metalúrgicas dos tubos do reator.

As principais reações⁽²⁾ que ocorrem no processo de reforma, conversão do hidrocarboneto em monóxido de carbono e hidrogênio e reação de deslocamento ("shift") gás-água, encontram-se a seguir:



Várias outras reações laterais ocorrem neste sistema, porém aqui serão desprezadas. O processo de reforma a vapor é endotérmico com exceção da reação "shift" que é levemente exotérmica.

Modelo Matemático do Reator de Leito Fixo

Alguns trabalhos sobre a modelagem de reator de reforma incluem Rostrup-Nielsen (1975)⁽¹⁾, Singh e Saraf (1979)⁽³⁾, Xu e Froment (1989b)⁽⁴⁾, Ziolkowski e Szutek (1991)⁽⁵⁾.

O modelo unidimensional, estacionário, pseudohomogêneo e isotérmico utilizado para simular o reator convencional de leito fixo pode ser representado por:

$$\frac{dX_i}{dz} = \frac{\rho_b AR_i}{F_{CH_4}} \quad (1)$$

adição, a membrana de paládio é permeável somente ao hidrogênio, de modo que este gás, contendo muito pouco monóxido de carbono é obtido.

Modelo do Reator

A configuração do reator de membrana é simples e consiste de um tubo externo (carcaça) de aço com entrada e saída para o gás de arraste (zona de permeação). Um tubo poroso cerâmico, metálico ou composto (metal/cerâmica) é colocado dentro da carcaça e selado nas bordas (zona de reação). Uma mistura de metano e vapor é continuamente alimentada à zona catalítica. Um gás de arraste, normalmente nitrogênio, é introduzido no lado de permeação, para arrastar o gás permeado.

Alguns trabalhos envolvendo a modelagem do reator de membrana incluem Itoh (1990)⁽¹⁰⁾, Shu et al (1994)⁽¹¹⁾, Itoh et al (1994)⁽¹²⁾.

O modelo matemático unidimensional do reator de membrana utilizado neste trabalho adotou as hipóteses de estado estacionário e reação isotérmica e isobárica.

As equações diferenciais para as variações de fluxo de cada componente gasoso são mostradas a seguir. A reação ocorre no lado reacional ao longo do comprimento do reator, e uma mistura de reagentes e produtos é formada. Cada componente da mistura pode passar para o lado da permeação em função da membrana empregada e conforme o correspondente mecanismo de permeação.

O mecanismo de permeação para uma membrana de paládio é o difusivo configuracional. Neste caso, a velocidade de permeação de hidrogênio (Q_H) é de forma análoga a primeira lei de Fick⁽¹³⁾:

$$Q_H = \frac{D_H A_m}{t_m} (C_r - C_s) \quad (4)$$

$$A_m = \pi d_m L \quad (5)$$

onde, D_H é o coeficiente de difusão do hidrogênio, A_m é a área da membrana, t_m é espessura da membrana, C_r e C_s são as concentrações de hidrogênio dissolvido na membrana nas interfaces de reação e separação, respectivamente, d_m é o diâmetro externo do reator e L é o comprimento do reator.

O coeficiente de difusão do hidrogênio na membrana foi ajustado a partir de dados da literatura⁽¹³⁾ para várias temperaturas. A equação de ajuste é:

$$D_H = 3,6E - 5(-3,55 + 0,0058T) \quad (6)$$

onde, D_H é dada em m^2/h e T em °C.

Fazendo um balanço material de cada componente numa secção diferencial do reator dL , as seguintes equações diferenciais ordinárias são obtidas:

$$\text{Lado reacional: } \frac{du_i}{dL} = r_i A - \frac{Q_i}{L} \quad (7)$$

$$\text{Lado de permeação } \frac{dv_i}{dL} = \frac{Q_i}{L} \quad (8)$$

onde, u_i e v_i são as velocidades de fluxo de cada componente i nos lados de reação e separação respectivamente; r_i é a taxa de reação, também dada pelo modelo de Singh e Saraf⁽³⁾ (equações (2) e (3)), Q_i é a velocidade de permeação do componente i do lado reacional para o lado permeado e A é a área do reator.

O conjunto de equações diferenciais ordinárias foi resolvido numericamente através de algoritmo de Runge-Kutta de passo variável.

onde, F é o fluxo molar, X_i é a conversão do componente i , z é o comprimento do reator, ρ_b é a densidade aparente do leito catalítico, A é a área da seção transversal do reator, R_i é a taxa de reação. Esta equação diferencial foi resolvida pelo algoritmo de Runge-Kutta de passo variável.

O modelo cinético aqui utilizado foi o proposto por Singh e Saraf (1979)⁽³⁾ e está apresentado a seguir.

$$R_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT} (P_{CH_4} - P_{CO} P_{H_2}^3 / K_{eq_1} / P_{H_2O}) / P_{TOT}^{0.5} \quad (2)$$

$$R_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT} (P_{CO} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{eq_2} / P_{H_2O}) / P_{TOT}^{0.5} \quad (3)$$

MODELAGEM DO REATOR DE MEMBRANA

O Reator de Membrana

O termo reator de membrana representa um número de diferentes tipos de configurações de reatores que contenham uma membrana. A membrana pode proporcionar uma barreira para certos componentes, enquanto permite a permeação de outros, ou conter sítios reativos e ser ela mesma o próprio catalisador. O reator de membrana têm sido usado em processos com reações limitadas termodinâmica ou cineticamente. Este reator é utilizado para aumentar as conversões acima do valor teórico de equilíbrio. Estas maiores conversões podem ser obtidas devido ao deslocamento do equilíbrio termodinâmico do sistema de reação reversível, no sentido da formação dos produtos, provocado pela remoção (difusão) de um produto desejável pela membrana semipermeável. A membrana remove seletivamente um ou mais reagentes e/ou produtos de um determinado meio reacional. Como resultado, a reação continuará a proceder no sentido da formação dos produtos.

Baseado neste conceito, reatores incorporados com uma membrana de separação, especialmente com uma membrana seletiva para separação de hidrogênio, têm sido propostos e estudados (Uemiy et al, 1991⁽⁶⁾; Kikuchi et al, 1991⁽⁷⁾; Deng e Wu, 1994⁽⁸⁾; Chai et al, 1994⁽⁹⁾).

O interesse no uso de reatores de membrana para processos catalíticos a altas temperaturas tem reaparecido devido ao desenvolvimento de membranas inorgânicas de boa qualidade e membranas inorgânicas compostas com uma fina camada de metal (Pd e suas ligas). As membranas metálicas, tipo paládio e sua ligas são extremamente seletivas para separação de hidrogênio, porém muito caras e de pequena resistência mecânica quando comparadas com as membranas cerâmicas. A membrana metal/cerâmica foi desenvolvida por apresentar alta permeabilidade a hidrogênio, maior do que a membrana de paládio usual, enquanto a alta seletividade para o hidrogênio permanece inalterada. Membranas de paládio são muito usadas pois apresentam a vantagem de permear o hidrogênio e virtualmente não permear nenhum outro gás. Elas têm encontrado boa aplicação industrial, embora apresentem baixa permeabilidade, alto custo, suscetibilidade a sinterização, desgaste, envenenamento por enxofre e desativação por coque.

A reforma a vapor de hidrocarbonetos tem sido usada industrialmente para produzir hidrogênio. As altas temperaturas de reação são favoráveis termodinamicamente para a produção de hidrogênio, devido a endotermicidade da reação. Se hidrogênio é seletivamente removido do sistema de reação, altas temperaturas já não se tornam necessariamente requeridas do ponto de vista termodinâmico. Em

A figura 2 apresenta o efeito da espessura da película de paládio. Quanto mais fina a membrana maior é a conversão do metano devido a menor resistência a transferência de massa. Por outro lado, existem limitações mecânicas à construção de filmes finos de paládio contínuos, suportados em substratos cerâmicos, ou seja filmes finos que apresentem superfícies sem falhas ou rachaduras, o que tornariam a membrana menos seletiva. Trabalhos experimentais com reatores de membrana relatam espessuras de filme de paládio na faixa de 5 a 20 μm ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾.

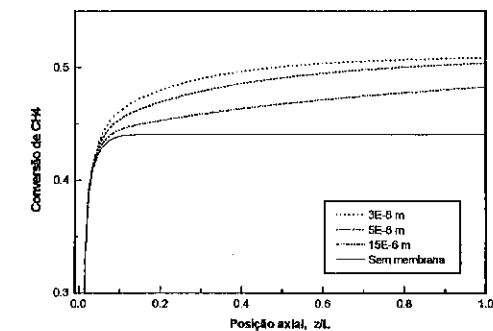


Figura 2 - Conversão de metano ao longo do reator para várias espessuras de filme de Pd

As figuras 3 e 4 mostram o efeito da pressão sobre a conversão de metano ao longo do reator. Na figura 3, a pressão na zona de permeação foi mantida constante e igual a 20 atm, enquanto que variou-se a pressão na zona de reação. Aqui observa-se que uma pressão na zona de reação inferior favorece a conversão do reagente, mostrando que para esta reação o deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos é favorecido pela diminuição da pressão. Na figura 4, a pressão na zona de reação foi mantida constante e igual a 35,4 atm, enquanto que a da zona de permeação foi variada. Neste caso, quanto menor a pressão na zona de permeação maior o gradiente de pressão entre as zonas de reação e permeação, favorecendo o fluxo difusivo do hidrogênio pela membrana e portanto maior a conversão de metano.

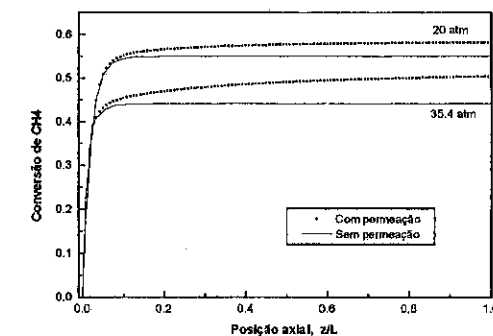


Figura 3 - Conversão de metano ao longo do reator, para várias pressões na zona de reação. $P_{permeação} = 20$ atm

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conjunto de condições padrão utilizado para simular o comportamento do processo de reforma a vapor de metano nos dois modelos de reatores: convencional de leito fixo e reator de membrana pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros e condições de operação usados para simular os reatores

Condição de Operação / Parâmetro	Valor
Temperatura de alimentação	973 K
Pressão total na zona de reação	35,4 atm
Pressão total na zona de permeação	20 atm
Fluxos iniciais	$\text{CH}_4 = 1202 \text{ kmol/h}$
	$\text{H}_2\text{O} = 5000$
	$\text{CO} = 0$
	$\text{CO}_2 = 200$
	$\text{H}_2 = 100$
	$\text{N}_2 = 0,10 F_{\text{total da zona reação}}$
Comprimento dos tubos	12 m
Número de tubos	396
Espessura do filme de paládio	5E-6 m = 5 μm

A partir da resolução do modelo unidimensional isotérmico do reator convencional de leito fixo, equação (1), e da resolução do modelo unidimensional isotérmico do reator de membrana, equações (7) e (8), obtiveram-se várias curvas de conversão de metano. Comparações de resultados obtidos com os dois modelos de reatores podem ser vistas nas figuras a seguir. Algumas condições de operação foram variadas a fim de verificar os efeitos das mesmas sobre o rendimento do processo.

A figura 1 mostra que com o reator de membrana sempre há conversões de metano superiores às obtidas com o reator de leito fixo. O rendimento do processo com reator de membrana é aumentado em torno de 16%, quando comparado ao reator convencional. Nesta figura também observa-se que quanto maior a temperatura de reação maior a conversão de equilíbrio

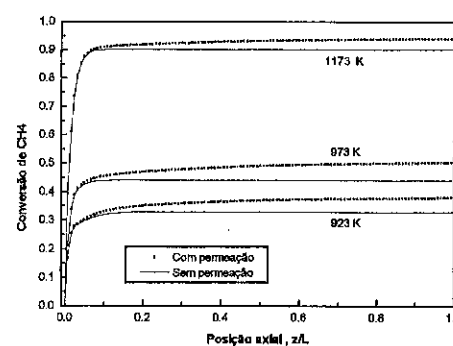


Figura 1 - Conversão de metano ao longo do reator para várias temperatura de reação

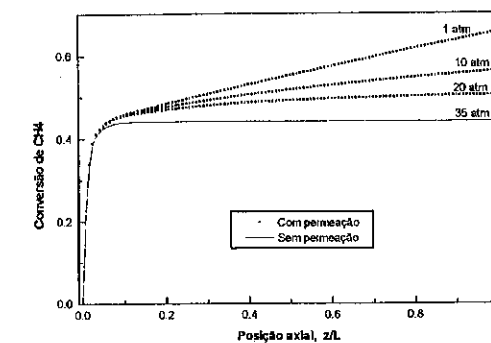


Figura 4 - Conversão de metano ao longo do comprimento do reator para várias pressões na zona de permeação. $P_{\text{reação}} = 35,4 \text{ atm}$.

A figura 5, que corresponde a perfis de conversão de metano ao longo do comprimento do reator, para vários fluxos iniciais de hidrogênio, mostra que quanto maior é o fluxo inicial de hidrogênio menor é a conversão de metano em função da maior velocidade espacial.

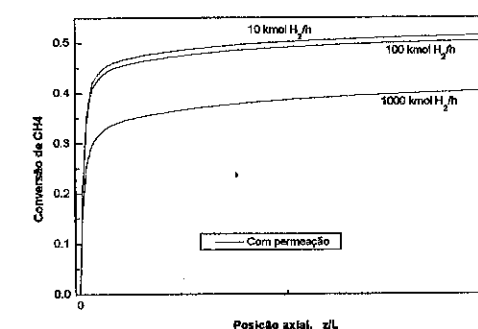


Figura 5 - Conversão de metano ao longo do comprimento do reator para vários fluxos iniciais de hidrogênio.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, verificou-se que o reator de membrana sempre apresentou conversões superiores quando comparado ao reator convencional de leito fixo, em virtude do deslocamento do equilíbrio termodinâmico no sentido da formação de hidrogênio. Com a contínua retirada de hidrogênio através da membrana consegue-se obter níveis de conversão de metano superiores aos obtidos no leito fixo.

Estes resultados mostram o potencial do reator de membrana para a reação de reforma a vapor de metano.

REFERÊNCIAS

- (1) ROSTRUP-NIELSEN, J.R. - *Steam Reforming Catalysts*, Copenhagen, 1975.
- (2) XU, J. & FROMENT, G.F. *AIChE J.*, 35(1), 88-96, 1989a.
- (3) SINGH, C.P.P. & SARAF, D.N. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 1-7, 1979.
- (4) XU, J. & FROMENT, G.F. *AIChE J.*, 35(1), 97-103, 1989b.
- (5) ZIOLOWSKI, D. & SZUSTEK, S. *Chem. Eng. Process*, 30, 3-10, 1991.
- (6) UEMIYA, S.; SATO, N.; ANDO, H.; MATSUDA, T.; KIKUCHI, E. *Applied Catalysis*, 67, 223-230, 1991.
- (7) KIKUCHI, E.; UEMIYA, S.; MATSUDA, T. - *Studies in Surface Science and Catalysis*, by A. Holmen et al (editors), v.61, 509-515, Elsevier, New-York, 1991.
- (8) DENG, J. & WU, J. *Applied Catalysis A: General*, 109, 63-76, 1994.
- (9) CHAI, M.; MACHIDA, M.; EGUCHI, K.; ARAI, H. *Applied Catalysis A: General*, 110, 239-250, 1994.
- (10) ITOH, N.; XU, W.; HARAYA, K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 197-202, 1994.
- (11) SHU, J.; GRANDJEAN, B.P.A.; KALIAGUINE, S. *Applied Catalysis A: general*, v.119, 305-325, 1994.
- (12) ITOH, N. - *Studies in Surface Science and Catalysis*, by M. Misono, Y. Moro-oka e S. Kimura, v.54, 268-283, Elsevier, New York, 1990.
- (13) LEWIS, F. A. *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press Inc., 1967.
- (14) JEMAA, N.; SHU, J.; KALIAGUINE, S. e GRANDJEAN, P. A. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 973-977, 1996.
- (15) COLLINS, J.P.; WAY, J.D. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 3006-3013, 1993.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Avaliação de Argilas Ácidas como Catalisadores para a Reação de Esterificação do Alcool Benzílico com Ácido Acético

. Eduardo S. Torres¹
 . Renata N. Cardoso¹
 . Mônica R. M. P. de Aguiar¹
 . Alcides W. S. Guarino²
 . Alcino P. de Aguiar³
 . Lúcia C. Dieguez⁴
 . Rosane A. S. San Gil^{2,5}

RESUMO

A atividade catalítica de argilas ácidas comerciais e preparada em laboratório foi avaliada na reação de esterificação do álcool benzílico com ácido acético a temperatura ambiente. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de plasma, isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio a 77K e medida de acidez total. Os resultados obtidos com variação do tempo de reação (0 a 4 horas) e razão molar ácido/álcool (0,2 a 5) mostraram que todos os catalisadores apresentaram alta seletividade para formação do produto de esterificação, o acetato de benzila. A ordem de atividade observada foi: F-H >> K-10 > UBM-H, KSF.

ABSTRACT

The catalytic activity of commercial and laboratory-made acid clays for the esterification of benzyl alcohol with acetic acid at ambient temperature was evaluated. The catalysts were characterized by Inductive Coupled Plasma, nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K and total acidity. The results obtained with variation of both time of reaction (0 to 4 h) and acid/alcohol molar ratio (0.2 to 5) showed that all the catalysts tested presented high selectivity toward the ester product, the benzyl acetate. The order of activity observed was: F-H >> K-10 > UBM-H, KSF.

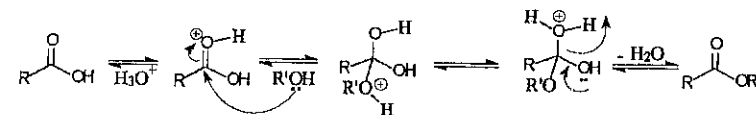
INTRODUÇÃO

A reação de amina e álcoois com ácidos carboxílicos é uma das reações de substituição nucleofílica com compostos carbonílicos mais empregadas, tanto a nível industrial quanto acadêmico, devido à grande aplicabilidade dos compostos produzidos. Dentre os produtos que podem ser gerados, os mais importantes são as amidas, para a

- 1 Instituto de Química, Dep^{to} de Química Orgânica, UERJ
- 2 Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Dep^{to} de Ciências Naturais, UNI-RIO
- 3 Instituto de Pesquisas de Marinha, Divisão de Química Fina
- 4 Núcleo de Catálise, PEQ, COPPE/UFRJ
- 5 Instituto de Química, Lab. de Catálise Orgânica, Dep^{to} de Química Orgânica, UFRJ

indústria farmacêutica, e os ésteres, para a indústria de aromatizantes. A nível acadêmico, esses compostos também são muito utilizados, tanto como intermediários sintéticos quanto como grupos protetores de álcoois e aminas¹.

A esterificação do álcool benzílico com o emprego do ácido acético como material de partida é um processo reversível e se processa muito lentamente, o que acarreta em um baixo rendimento do éster. A adição de um ácido mineral permite que o equilíbrio possa ser atingido mais rapidamente.



Entretanto, a reação feita sob refluxo em presença de ácido sulfúrico concentrado fornece, após 9 horas, 37% de rendimento no éster desejado². O produto resultante, acetato de benzila, é utilizado na indústria de aromatizantes de sabões³.

O emprego de reagentes adsorvidos em suportes inorgânicos inertes, tais como sílica e carvão ativo, tem sido bastante estudado nos últimos anos. Tais sistemas têm a vantagem de favorecer condições suaves ao meio reacional (por serem materiais não corrosivos, aumentam a vida útil da aparelhagem), são de fácil manuseio e apresentam maior seletividade do que as análogas em condições homogêneas, além de baratear o processo pela possibilidade de reutilização^{4,5,6,7}.

Os argilominerais do grupo da esmectita, como as montmorilonitas utilizadas neste trabalho, são constituídos por duas folhas de silicato tetraédrico com uma folha central de alumínio octaédrico, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A substituição isomórfica é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, que é equilibrada principalmente por cátions hidratados presentes entre as camadas estruturais. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica^{8,9}. A maior parte das reações catalisadas por argilas utilizam a natureza ácida das argilas ativadas, ou por tratamento ácido ou por troca com cátions¹⁰.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos no estudo da reação de esterificação do álcool benzílico com ácido acético, com o objetivo de verificar o desempenho de argilas ácidas comerciais e preparada em laboratório, a partir de argila natural brasileira. Os parâmetros avaliados foram: o tipo de argila, o tempo de reação (0 a 4 horas) e a razão molar ácido/álcool (0,2 a 5). Os catalisadores foram caracterizados por análise química, textural e medida de acidez total.

EXPERIMENTAL

As montmorilonitas comerciais K-10 e KSF (Aldrich), F-H (Fulmont) e a argila preparada UBM-H (União Brasileira de Mineração) foram ativadas por secagem a 373 K durante três horas, em mufla sem fluxo de ar¹¹.

As amostras de montmorilonita ácida foram analisadas quimicamente por espectroscopia de plasma (ICP). As análises texturais foram obtidas em equipamento Meritics A.S.A.P. 2000, após tratamento a vácuo, à temperatura de 343 K por 5 horas, em pistola de Abderhalden, e a 343 K no próprio instrumento, e medidas por adsorção-

dessorção de nitrogênio a temperatura do nitrogênio líquido. Para a determinação das áreas específicas, foi empregada a equação BET. O volume microporoso e a superfície externa foram obtidos por "t-plot". A acidez total foi feita por titulação da suspensão (10% em água) com NaOH 0,1 mol/l¹².

As atividades catalíticas das argilas foram avaliadas com emprego de um reator batelada de vidro pyrex bitubulado, munido de condensador. Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos variando a razão molar ácido/álcool de 0,2 a 5 até 4 horas de reação. Todos os testes utilizaram 0,05 g de argila. O ácido acético foi purificado por tratamento com anidrido acético e Cr₂O₃ sob refluxo, seguido de destilação; o álcool benzílico foi purificado por destilação¹³. Os experimentos com variação do tempo de reação foram acompanhados através da retirada de aliquotas, que foram imediatamente diluídas em CCl₄ e mantidas a 273 K.

As aliquotas foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) em aparelho de fabricação Bruker, modelo DRX-300 (7,05 Tesla). A caracterização do produto foi feita pelo aparecimento do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno do acetato de benzila. A reação foi monitorada pela medida da razão entre os sinais correspondentes aos grupamentos metileno do álcool benzílico (a 4,55 ppm)¹⁴ e do acetato de benzila (a 5,1 ppm)¹⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os resultados de análise química dos catalisadores utilizados.

Tabela I - Análise química dos catalisadores por espectroscopia de plasma*

ARGILA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%K ₂ O	%CaO	%TiO ₂	% outros
KSF	66,53	19,78	3,32	6,47	<0,01	0,93	1,49	0,61	0,87
K-10	78,02	15,65	1,28	3,11	<0,01	0,78	0,11	0,58	0,47
UBM-H	69,32	18,97	2,10	7,53	<0,01	0,25	<0,01	1,23	0,60
F-H	83,61	10,24	1,18	3,05	<0,01	0,25	0,48	1,15	0,04

* base seca

Dentre as argilas estudadas, a argila F-H é a que possui a maior razão SiO₂/Al₂O₃ (8,2), enquanto as argilas KSF e UBM-H possuem razões semelhantes (3,4 e 3,6 respectivamente). O teor de sódio de todas as argilas é desprezível, indicando que o tratamento imposto à argila original de todas as amostras retirou este cátion interlamelar. No caso da UBM-H, o teor de sódio na amostra original é de 1,40% ; houve também retirada total de cálcio, enquanto o magnésio existente demonstrou estar presente na estrutura do argilomineral. As argilas KSF e UBM-H possuem teores de ferro bem superiores às argilas F-H e K-10. Os teores de titânio mostram existir similaridade entre as argilas K-10, KSF e entre as argilas UBM-H e F-H.

Os resultados obtidos na análise textural e acidez total estão mostrados na Tabela II.

Tabela II - Análise textural e acidez total dos catalisadores

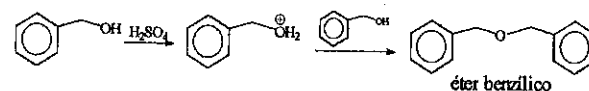
ARGILA	Área específica (m ² /g)	VOLUME de poros (cm ³ /g)	Área externa (m ² /g)	VOL microporoso (cm ³ /g)	Acidez total (mmol H ₃ O ⁺ /g argila)
KSF	6	0,05	8	---	1,90
K-10	243	0,40	241	---	0,14
UBM-H	169	0,15	121	0,020	0,61
F-H	235	0,30	222	0,005	0,50

* calculado em p/p₀ = 0,98

A montmorilonita KSF foi a argila que apresentou a menor área específica e o menor volume de poros, porém a maior acidez total. As outras amostras apresentaram áreas específicas da mesma ordem de grandeza, sendo a da UBM-H um pouco menor. A microporosidade observada para as amostras UBM-H e F-H é muito pequena. Em relação a acidez total, a K-10 apresenta a menor acidez, enquanto as argilas UBM-H e F-H possuem acidez semelhantes. É importante ressaltar que as medidas de acidez correspondem a valores obtidos em solução aquosa. Dentre as amostras em estudo, a F-H é a que tem as melhores características de área específica e acidez total. As amostras apresentaram histereses indicando a presença de mesoporos, com exceção da KSF, que apresentou características de sólido macroporoso. As argilas K-10 e F-H possuem histereses semelhantes, enquanto o tipo de histerese apresentada pela argila UBM-H demonstra a existência de poros tipo fenda¹⁵.

Os resultados de variação da conversão do álcool benzílico com o tempo de reação para cada catalisador, assim como para uma reação efetuada sem catalisador estão apresentados na Figura I. Vale ressaltar a importância do procedimento adotado para a interrupção da reação imediatamente após a retirada da alíquota do meio reacional (diluição em CCl₄ e mantidas a 273 K), visto que os dados obtidos mostraram que há formação do produto de esterificação mesmo sem catalisador.

É sabido que a reação de esterificação do álcool benzílico em condições homogêneas, em presença de ácido forte e sob refluxo, fornece como subproduto o éter benzílico, conforme mostrado a seguir:



A ausência, em todas as alíquotas analisadas, do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno do éter benzílico, a 4,70 ppm no espectro de RMN-¹H (Figura II), mostra que todos os catalisadores avaliados foram altamente seletivos para a reação de esterificação. O éter benzílico só foi obtido ao efetuar a reação em condições heterogêneas na ausência de ácido acético, após 4 horas de reação (15% rendimento).

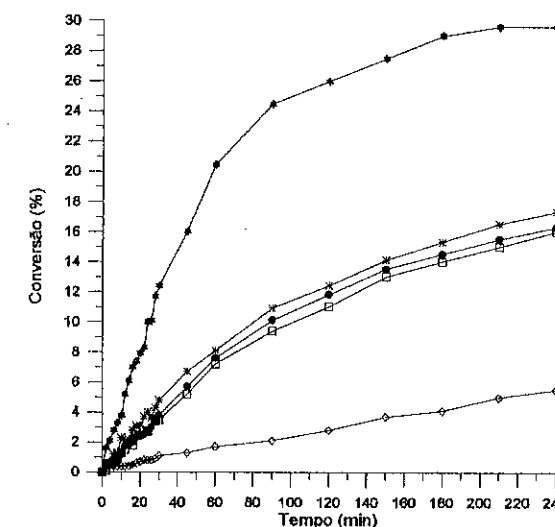


Figura I - Curva de atividade catalítica dos catalisadores para razão molar ácido/álcool de 5:1 : (◇) sem catalisador; (*) F-H; (x) K-10; (●) KSF e (□) UBM-H.

As atividades iniciais obtidas estão indicadas na Tabela III.

Tabela III - Atividade inicial observada para os catalisadores testados com razão molar ácido/álcool de 5:1

Argila	atividade inicial .10 ² (mmol/min)
KSF	1,1
K-10	2,0
UBM-H	1,3
F-H	3,5
sem argila	0,33

A argila F-H foi a que apresentou a maior atividade, seguida das argilas K-10, UBM-H e KSF. Os resultados de conversão em 30 minutos de reação, para a argila F-H com variação da razão molar ácido/álcool (faixa de 0,2 a 5,0) estão mostrados na Tabela IV.

Tabela IV - Conversão do álcool benzílico para a argila F-H em função da razão molar ácido/álcool

ácido:álcool	Conversão (%)
1:1	2,2
1,5:1	4,5
2,5:1	6,3
5:1	12,4
1:2	2,9
1:5	1,1

* após 30 minutos de reação

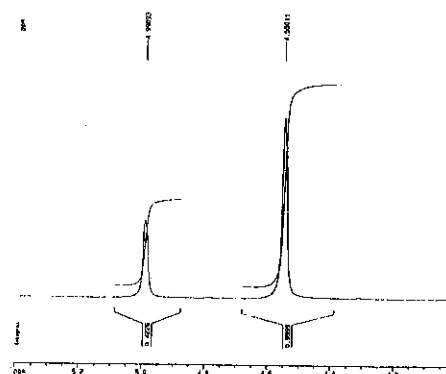


Figura II - Espectro de RMN-¹H (300 MHz), ampliado na faixa de 4,0 a 5,4 ppm

Foi observado que a conversão cresce com o aumento da razão molar ácido/álcool. Por outro lado, o aumento da concentração de álcool não acarretou em aumento da conversão. Para a mesma proporção de excesso em relação a estequiometria, o excesso de ácido acarreta em um claro aumento da conversão, comparado com a observada com o de álcool (12,4% versus 1,1%).

Os resultados observados podem ser explicados considerando-se a maior basicidade do álcool benzílico ($pK_b = 16$) em relação ao ácido acético ($pK_a = 20$)¹⁶. Como a velocidade da reação é dependente, tanto da concentração do álcool não protonado quanto da concentração do ácido protonado, o excesso de ácido no meio reacional favorecerá sua protonação, com conseqüente aumento da conversão.

A argila F-H apresentou um valor de área específica de 235 m²/g, comparável com a K-10 (243 m²/g), bem como iguais características texturais de tipo de poro e microporosidade desprezível. Essas amostras também apresentaram teores de ferro seme-

lhantes (cerca de 3%). A acidez da F-H foi maior do que a da K-10, assim como sua atividade catalítica, que foi bem superior a apresentada por todas as argilas. Uma característica que distingue a argila F-H das demais é sua maior razão SiO₂/Al₂O₃.

Por outro lado a argila KSF, que apresentou a maior acidez total tem características texturais bem distintas das demais argilas: área específica muito baixa e macroporosidade. Como conseqüência, para esta argila a correspondência entre os resultados de acidez e atividade fica prejudicada. Em relação a UBM-H, a sua acidez é maior que a F-H e a K-10, apresentando poucas diferenças texturais. No entanto, sua atividade é a menor dentre estas argilas. O elevado teor de ferro da argila UBM-H é um parâmetro que pode influenciar o desempenho de sua atividade. Outro fator a ser questionado é a diferença de força ácida dos sítios presentes nas argilas testadas.

CONCLUSÕES

Todas as argilas avaliadas apresentaram atividade e alta seletividade para a reação de esterificação do álcool benzílico com ácido acético, a temperatura ambiente.

A ordem de atividade inicial observada foi F-H >> K-10 > UBM-H, KSF. O catalisador mais ativo, a argila F-H, foi o que apresentou a maior razão SiO₂/Al₂O₃.

REFERÊNCIAS

1. VOGEL, A.I. *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, Rio de Janeiro, Ed. Ao Livro Técnico, v.1, p.406 (1981)
2. VOGEL, A.I. *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, Rio de Janeiro, Ed. Ao Livro Técnico, v.2, p.825 (1981)
3. SHREVE, R. *Indústria de Processos Químicos*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois (1981)
4. SALMON, M.; ZAVALA, N.; CABRERA, A.; CÁRDENAS, J. GAVOÑO, R.; MIRANDA, R.; MARTÍNEZ, M. *J. Mol. Cat. A Chem.* **104**: L127-129 (1995)
5. SCREMIN, M.; ZANOTTO, S. P.; REZENDE, M.C.; NASCIMENTO, M.G. Esterificação de α -haloácidos em Fase Sólida, *Anais da 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, QO-127 (1995)
6. CHATTERJEE, D.; MODY, H.M.; BHATT, K.H.; *J. Mol. Cat. A Chem.* **104**: L115-118 (1995)
7. CORMA, A. *Chem. Rev.* **95**, 559-614 (1995)
8. CHAGAS, A.P. *Argilas as Essências da Terra*, São Paulo, Ed. Moderna, 54p. (1996)
9. SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.1, 2a edição, Ed. Edgard Blücher, 408 p. (1989)
10. GOMES, C. F. *Argilas - O que são e para que servem?*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457 p. (1987)
11. TORRES, E.S.; CARDOSO, R.N.; AGUIAR, M.R.M.P.; GUARINO, A.W.S.; AGUIAR, A.P.; SAN GIL, R.A.S. Resultados não publicados.
12. Catálogo de Análises Químicas, código F004 - FULMONT.
13. PERRIN, D.D. et alii. *Purification of laboratory chemicals*, Oxford, Pergamon Press, 2nd ed. (1980)
14. POUCHERT, C.J. & BEHNKE, J. *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra*. 3 vol., Milwaukee, Aldrich Chemistry, 4300 p. (1992)
15. BOND, G.C. *Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Oxford, (1987)
16. MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. 3rd ed., New York, John Wiley & Sons Inc., 1346 p. (1985).

RESUMO

Resultados da utilização de um sedimento da bacia do Rio Pardo, região de Ribeirão Preto na preparação de catalisadores são apresentados. Após a purificação obteve-se um caulim de pureza elevada que foi submetido a calcinação e ataques ácidos produzindo os catalisadores, cujas atividade e a seletividade foram determinadas utilizando como substrato o cicloexeno.

ABSTRACT

Results of the use of a soil from River Pardo basin at Ribeirão Preto region, to prepare catalysts. A clay, kaolin type, of high purity, was obtained after purification and treated with acid and calcined. The activity and selectivity of the catalysts were determined by using cyclohexene as substrate.

INTRODUÇÃO

O estudo das argilas como catalisadores é devido, principalmente, à indústria petroquímica, onde são utilizadas com grandes vantagens na produção de gasolina e como descorante de óleo, embora o seu uso nos processos catalíticos seja limitado por suas características químicas e estruturais, dependendo também de alterações que se realizam em sua superfície. As argilas apresentam comprovada atividade catalítica para muitas reações como craqueamento, desidratação e hidratação, condensação, adição e eliminação de átomos de cloro, isomerização e ciclização de compostos orgânicos, polimerização e várias outras. Em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos químicos baseados na sua capacidade de troca de cátions. Tratamentos térmicos e lixiviações ácidas podem aumentar sua área específica e seu volume de poros, além de levar ao surgimento de sítios ácidos dos tipos de Lewis, nos átomos de alumínio, e de Brønsted, de força ácida, H_0 , elevada.¹⁻⁵ Cerca de 75% dos processos químicos existentes usam argilas em alguma etapa do processo industrial de fabricação dos respectivos produtos finais. Outro aspecto importante é a facilidade com a qual as argilas são encontradas.

EXPERIMENTAL

Um sedimento argiloso obtido na bacia do rio Pardo, próximo a Ribeirão Preto, foi seco ao ar e depois a 110 °C durante 12 horas e, a seguir, submetido a estudos sedimentológicos. Extraiu-se o argilomineral ou fração argila de amostras do sedimento separando o mineral dos compostos detriticos através de suspensões coloidais, usando o NH_4OH como desfloculante³, o que resultou em 13% de argila em relação à massa de partida. A fração argila teve a sua identificação e a sua cristalinidade determinada através de DRX, pelo método de pó, o seu comportamento térmico determinado por TG e ATD, e as interações das espécies químicas dentro dos cristais determinadas por espectrofotometria de infravermelho usando pastilhas de KBr. A análise química seguiu método proposto por Baid e Valadares⁶ e a determinação da CTC usou método descrito em manual da EMBRAPA⁷

¹ Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará

² Departamento de Química - Fac. de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

O tratamento térmico, a temperaturas já bem estabelecidas, leva uma determinada argila a várias fases cristalinas. O ataque de ácidos provoca alterações na composição química, pois tem como principal fenômeno a desaluminação. Diante dessas duas possibilidades, dividimos as preparações em três etapas. Na primeira etapa pesou-se 1,0 g da argila e colocou-se em estufa a 110 °C durante 4 horas, para sua completa secagem. A seguir acrescentou-se 20,0 mL de HCl 0,05 mol/L, agitando durante 1 hora e deixando em repouso por 14 horas. Filtrou-se e lavou-se sob pressão reduzida até que a água de lavagem apresentasse pH 7. Colocou-se em estufa a 110 °C por 4 horas, obtendo-se o catalisador FA-72. Na segunda etapa, denominada "Série Calcinação", pesou-se três amostras de 2,0 g e calcinou-se, nas temperaturas de 450, 600 e 900 °C, respectivamente, durante 2 horas. Em seguida, pesou-se 1,0 g de cada amostra calcinada, e adotou-se, a partir deste momento, o procedimento da primeira etapa, obtendo-se no final os catalisadores, FA-45, FA-60 e FA-90. Na terceira etapa, denominada "Série Ácida", procedeu-se como na primeira etapa mas usou-se ácido nas concentrações 0,1, 0,5, 2,5 e 5,0 mol/L produzindo respectivamente os catalisadores: FA-73, FA-74, FA-75 e FA-76.

As áreas superficiais da argila de partida e dos catalisadores preparados foram obtidas através do método B.E.T.

As determinações de acidez superficial foram realizadas fazendo-se passar NH_3 seco, durante aproximadamente 10 horas, através de amostras dos catalisadores. Passou-se depois argônio durante 30 minutos através do leito catalítico para retirar o excesso do gás que não havia sido adsorvido, e realizou-se a análise espectrofotométrica de absorção na região do infravermelho. Usou-se esse mesmo método do NH_3 gasoso para bloquear os sítios ácidos e verificar se o comportamento dos catalisadores mudava durante os testes catalíticos.

Os testes de atividade e seletividade dos catalisadores foram realizados em um microrreator de pyrex de parede dupla, com entrada pelo topo e saída pela lateral, sendo a amostra suportada por uma placa de vidro sinterizado, e usando hidrogênio como gás carregador sob fluxo constante de 0,5 L/h e velocidade de injeção do substrato igual a 0,65 mL/h. O substrato foi injetado na corrente gasosa por um injetor automático, sendo conduzido ao leito catalítico por um duto de aço inox, que liga o reator a todo o sistema de gases de arraste e ao injetor automático. Os produtos gasosos efluente da reação foram identificados por cromatografia em fase gasosa, ressonância magnética nuclear de 1H e espectrometria de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a purificação e caracterização, verificou-se que a argila era um caulim de alta pureza. Pelas análises químicas foram identificadas, além de silicato e aluminato da estrutura das lamelas, as espécies Na, K, Ca, Mg, Fe e Ti na forma de óxidos livres que são trocáveis nas argilas⁸. Existe 2,66% de ferro total. Essa espécie pode substituir isomorficamente o alumínio estrutural, Al^{3+} , e causar alterações na atividade catalítica, devido à formação do coque. A capacidade de troca iônica verificada ocorre devido ou às imperfeições estruturais, ou a ligações quebradas, ou ainda, à remoção de hidroxilas estruturais, que pode ocorrer ou por calcinações ou por ataques ácidos. O HCl não promove a troca de OH^- pelo cloreto⁹, mas pode promover a remoção de íons Na, K, Ca, Mg e Fe pelos íons H^+ .

A calcinação do argilomineral provoca uma perda de massa crescente - 10,07, 14,73 e 15,33% - condizente com a redução da sua cristalinidade que pode ser comprovada pela diminuição dos picos observada na figura 1.I. A perda de massa obtida por TG foi 10,37%.

Na figura 1.I, a curva A mostra uma argila altamente cristalina. O tratamento a 600 °C resultou na formação da metacaulinita, curva C, espécie com reduzida cristalinidade. E finalmente a 900 °C ocorreu a formação do amorfo espinélio, curva D. Nos espectros da figura 1.II, fica

bem visível que a calcinação das amostras leva a rede cristalina ao colapso e que o tratamento só com HCl, sem calcinação, amostra A, não exerce modificações de ordem estrutural, tanto que as bandas em todas as regiões são bastante intensas, e bem definidas. Hunt¹¹ observou que a secagem do argilomineral acarreta uma diminuição da intensidade da banda em 3450 cm^{-1} ; que a larga banda de absorção em 3444 cm^{-1} refere-se às hidroxilas entre as folhas octaédricas e tetraédricas, e que a forte absorção em 1632 cm^{-1} é atribuída às hidroxilas interlamelares. Na amostra B, verifica-se que esta última banda sofre acentuada redução e aquela em 3444 cm^{-1} também tem sua intensidade diminuída. As bandas das mesmas hidroxilas em 3699 cm^{-1} e 3621 cm^{-1} , atribuídas ao acoplamento em fase e fora de fase, respectivamente, tornam-se mais nítidas, mas desaparecem a partir da calcinação a 600°C , amostras C e D. Isto se deve, provavelmente, ao processo de desidroxilação e indica que parte das hidroxilas, entre as folhas, foi removida. O espectro da amostra C confirma a afirmação anterior de que os grupos OH^- , com banda de absorção em 1632 cm^{-1} , são removidos, pois os poucos que ficam mantêm-se ligados após a calcinação a 600°C , temperatura que corresponde ao final da desidroxilação. Só na amostra D, calcinada a 900°C , é que esta banda desaparece totalmente. Estas alterações têm implicações fundamentais no funcionamento dos catalisadores, pois acarretam a modificação do número de sítios ácidos, da cristalinidade e do tamanho das partículas¹².

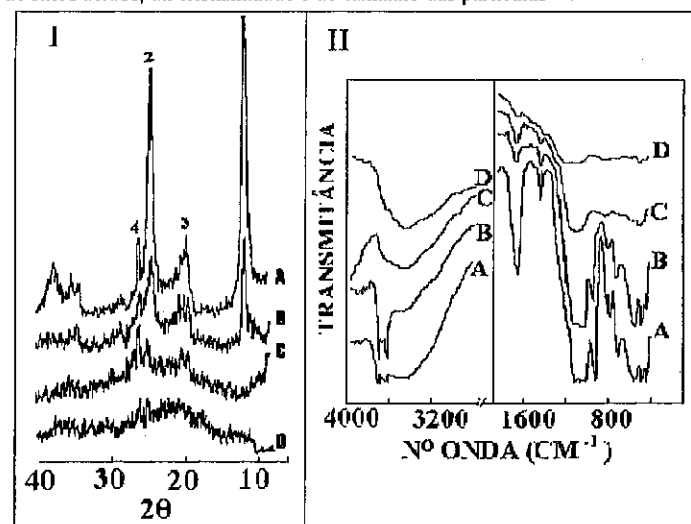


FIGURA 1. I. Difratogramas de raios-X, picos 1, 2 e 3 característicos da caulinita, e pico 4, do quartzo; e II. Espectros de absorção na região do infravermelho após ataque ácido, das amostras 72 (A), 45 (B), 60 (C) e 90 (D) submetidas a 120°C , 450°C , 600°C e 900°C , respectivamente.

A quantidade de cada espécie química presente nos sobrenadantes, após o ataque ácido com HCl, realizado para remover os cátions trocáveis e inclusive o alumínio estrutural - desaluminização - é mostrada na tabela 1. A troca de alumínio estrutural por íons H^+ poderia justificar a sua presença no sobrenadante, pois de cada par de Al^{3+} estrutural, um seria

removido, junto com 2 OH^- , o que implicaria em uma quantidade apreciável do mesmo no sobrenadante. O reduzido percentual de desaluminização determinado, entretanto, leva a crer que o alumínio possa estar vindo de pequena quantidade de gibsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, presente como impureza no mineral de partida. É, em virtude disso, provavelmente, que não houve um grande aumento das áreas superficiais, como o que ocorreria se parte do alumínio estrutural fosse removido. A saída de alumínio estrutural causaria um desequilíbrio na carga da rede e faria com que íons Al^{3+} octaédricos se transformassem em tetraédricos^{4,10}, aumentando a área superficial, o que não foi o caso.

TABELA 1

AMOSTRAS	HCl mol/L	ESPÉCIES QUÍMICAS REMOVIDAS (mmoles)						DESALUMINIZAÇÃO (%)
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	
72	0,05	0,028	0,025	0,123	0,042	0,010	0,047	0,01
45	0,05	0,009	0,018	0,044	0,012	0,006	0,502	0,14
60	0,05	0,007	0,017	0,020	0,015	0,001	0,635	0,17
90	0,05	0,005	0,017	0,004	0,009	0,010	0,594	0,16
73	0,1	0,035	0,011	0,069	0,028	0,008	0,053	0,01
74	0,5	0,037	0,019	0,066	0,030	0,016	0,241	0,07
75	2,5	0,055	0,035	0,061	0,030	0,038	0,290	0,08
76	5,0	0,037	0,022	0,077	0,037	0,063	0,341	0,09

Na figura 2 são mostrados os difratogramas de raios-X e os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras submetidas à lixiviação ácida.

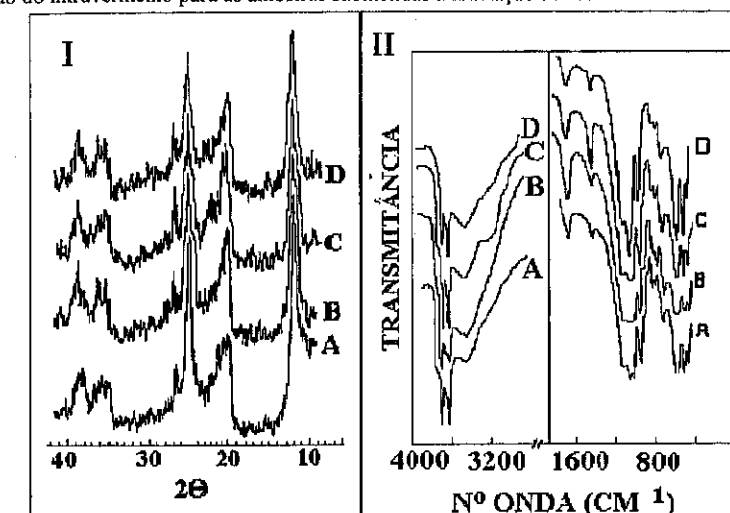


FIGURA 2. I. Difratogramas de raios-X e II. Espectros de absorção na região do infravermelho após ataque ácido, das amostras 73 (A), 74 (B), 75 (C) e 76 (D) submetidas a lixiviações com HCl.

Verifica-se nos difratogramas que a única alteração significativa se deu nas intensidades dos picos característicos da caulinita, que representa o valor da distância interplanar basal, medida na direção do eixo cristalográfico c. Para a amostra A tal intensidade é maior que para as demais, e a partir da amostra B ocorre uma redução gradual nestas intensidades, enquanto que ocorre um

pequeno aumento da intensidade do pico que é característico do quartzo¹³. Apesar disso a cristalinidade é mantida.

Os tratamentos ácidos empregados na preparação dos catalisadores da série ácida praticamente não modificaram a posição das bandas de absorção na região do infravermelho, mas resultaram em alterações nas suas intensidades. As bandas mais afetadas são as atribuídas às hidroxilas, principalmente aquelas presentes nas interfolhas, bandas de 1390 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} . Um aspecto interessante, observado principalmente no espectro D da amostra tratada com HCl 5,0 mol/L, foi o significativo aumento na intensidade e no afilamento das bandas de absorção com o aumento da concentração do ácido, principalmente para as que aparecem em 538 cm^{-1} e 469 cm^{-1} , e que são atribuídas aos acoplamentos Al-O e Si-O.

O desempenho dos catalisadores depende diretamente de suas áreas superficiais, associadas evidentemente aos sítios catalíticos dispersos sobre as mesmas. A área específica da caulinita tende a ser normalmente baixa⁴. Isso se deve provavelmente ao fato de que, devido às fortes tensões exercidas pelas ligações entre os átomos da rede, a célula unitária fica impedida de se expandir. Isso explica o fato das argilas terem pequenos diâmetros de partículas, em torno de 2 micra. A área específica determinada para a nossa amostra de caulinita foi de $61\text{ m}^2/\text{g}$.

Os resultados encontrados para as áreas específicas dos catalisadores preparados estão na tabela 2, onde se vê que os catalisadores obtidos pela lixiviação com ácido clorídrico a diversas concentrações têm maiores áreas que os das amostras calcinadas e lixiviadas com ácido clorídrico 0,05 mol/L. Estes valores são coerentes, visto que os valores de percentuais de troca iônica mostrados na tabela 1 apresentam a mesma tendência.

TABELA 2

SÉRIE CALCINADA		SÉRIE ÁCIDA	
CATALISADOR	ÁREA	CATALISADOR	ÁREA
FA-72	38	FA-73	65
FA-45	41	FA-74	66
FA-60	64	FA-75	72
FA-90	58	FA-76	78

Os tratamentos realizados aumentaram essa área em cerca de 28%, no máximo, para o catalisador FA-76, que é, ainda, muito pequena em relação à área desejada para catalisadores. As variações de área encontradas são, porém, coerentes com os baixos valores encontrados para a desaluminização, tabela 1. A realização de ataques ácidos em condições mais energéticas poderá levar a uma maior desaluminização e, assim, a uma maior área superficial. Para a surpreendente diminuição da área superficial de alguns catalisadores da série calcinada, quando se esperava o contrário, não encontramos, até o momento, nenhuma explicação razoável.

Folhas de aluminossilicatos carregados negativamente são bases conjugadas de oxiácidos, usualmente fortes, que se estendem indefinidamente em duas dimensões⁸. A superfície de uma argila pode ser fortemente ácida. Sítios ácidos de Brønsted são atribuídos às hidroxilas terminais e aos íons hidrogênio ligados aos átomos de oxigênio interlamelares. A alta acidez é devida principalmente a estes últimos. A medida desta acidez é feita tendo por base a função de Hammett, expressa em H_0 . Lavando-se a argila com ácido mineral aumenta a acidez superficial, no caso do HCl, de -6 a -8 H_0 , o que se atribui às trocas catiônicas que ocorrem durante o tratamento. Para se medir a acidez superficial dos catalisadores utilizou-se NH_3 seco, que se adsorve sobre os sítios ácidos formando ligações N-H. Os espectros obtidos, que aparecem nas figura 3, mostram fracas absorções na região de 1430 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} , que correspondem ao $\nu_{\text{N-H}}$ assimétrico, para adsorção sobre os sítios de Brønsted e absorções com maiores

intensidades na região de 1600 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} , que correspondem ao $\nu_{\text{N-H}}$ assimétrico, para adsorção sobre os sítios de Lewis. Isso significa que os catalisadores que preparamos apresentam um maior número de sítios de Lewis do que de Brønsted.

Pode-se verificar, também, que as calcinações seguidas de tratamento com ácido aumentam o número de sítios de Lewis, pois aumenta a intensidade dos picos atribuídos a esses sítios, como pode ser visto na figura 3. Os catalisadores B e C são os que apresentam maior acidez, fato sem surpresas já que estes espectros correspondem às amostras 45 e 60, que são justamente as amostras correspondentes ao início e final da formação da metacaulinita, e que segundo Macedo¹⁴ desenvolvem acidez maior que amostras não calcinadas. As amostras da série ácida desenvolveram acidez variável, porém apontam para um grau em que a severidade no tratamento ácido leva a um aumento progressivo dessa acidez, proporcional à concentração do ácido empregado. As bandas localizadas nas regiões correspondentes ao estiramento N-H em $3340\text{--}3370\text{ cm}^{-1}$ e $3195\text{--}3230\text{ cm}^{-1}$, respectivamente para as adsorções sobre os sítios de Lewis ou sobre os de Brønsted, não ficaram bem definidas, como se vê na figura 3.

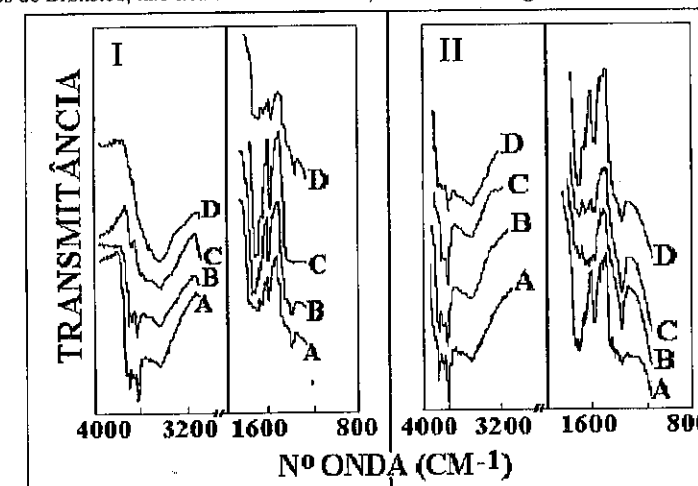


FIGURA 3. Bandas de absorção na região do infravermelho para o NH_3 adsorvido nos sítios ácidos dos catalisadores. I, da série calcinada, (A) FA-72, (B) FA-45, (C) FA-60 e (D) FA-90 e II, da série ácida, (A) FA-73, (B) FA-74, (C) FA-75 e (D) FA-76

Avaliação da Atividade Catalítica

Efetua-se testes de conversão do cicloexeno na ausência de catalisador, com aumento gradativo da temperatura, desde 50°C até 500°C e verificou-se que praticamente não ocorreu conversão devida somente ao emprego de energia térmica, e que, realmente os resultados obtidos eram devidos unicamente à ação dos catalisadores, ao contrário do que é relatado na literatura^{14,15}. Os principais produtos obtidos foram o 2-metilpenteno-1, o metilciclopentano e o cicloexano. Nas figuras 4 e 5, compara-se os desempenhos dos catalisadores preparados.

Observa-se um aumento na atividade de cada catalisador na conversão do substrato com o aumento gradativo da temperatura. Verifica-se que a capacidade conversora está associada ao tratamento empregado na preparação dos catalisadores. Para a série calcinada, figura 4.I, verifica-se que o catalisador FA-60 é o mais ativo nas temperaturas de 200 a 350°C e, na

temperatura de 400 °C, sua atividade é quase igual a apresentada pelo catalisador FA-45. O catalisador FA-90, ao contrário, teve atividade muito reduzida, até mesmo a 400 °C, fato que pode ser justificado pelo tipo de tratamento empreendido na sua preparação, pois a calcinação a 900 °C leva a estrutura cristalina da caulinita precursora ao colapso, o que diminui a área superficial, a capacidade de troca iônica e etc, e leva, portanto, à sua baixa atividade catalítica. O catalisador FA-72 apresenta uma atividade menor que os catalisadores FA-45 e FA-60, em todas as temperaturas. Como a única diferença que existe na preparação desses catalisadores é a temperatura de calcinação, podemos concluir que o aumento dessa temperatura melhora o desempenho do catalisador, proporcionando um aumento na atividade de conversão, com exceção do FA-90. Ainda para a série calcinada e figura 5.I, verifica-se que não ocorre uma desativação apreciável dos catalisadores com o tempo, o que, aliado à alta conversão, indica que os catalisadores FA-45 e FA-60 são bons catalisadores para a conversão do cicloexeno em 2-metilpenteno-1, metilciclopentano e cicloexano.

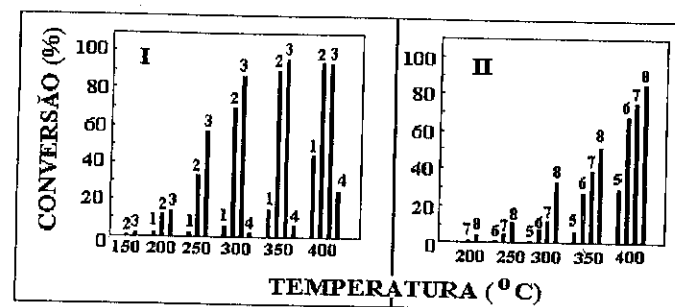


FIGURA 4. Variação da conversão do cicloexeno em função da temperatura para os catalisadores das séries: (I) calcinada: 1: FA-72; 2: FA-45; 3: FA-60 e 4: FA-90, e (II) ácida: 5: FA-73; 6: FA-74; 7: FA-75 e 8: FA-76.

Para a série ácida, figura 4.II, verifica-se que as atividades de conversão crescem com o aumento da concentração do ácido usada na lixiviação. Isso é válido para cada uma das temperaturas utilizadas. Como na série calcinada, a conversão para a série ácida aumenta com o aumento da temperatura, mas se observa que abaixo de 200 °C, praticamente não existe conversão do substrato, e que mesmo nessa temperatura a conversão é, ainda, muito baixa. Saliente-se que, com o aumento da temperatura, os valores das conversões se aproximam, o que indica que a calcinação parece ser mais importante que o tratamento ácido para aumentar a conversão, nas condições testadas. No entanto, os tratamentos ácidos empregados não foram tão severos a ponto de causar uma grande desaluminização dos argilominerais usados na preparação dos catalisadores. Caso isso ocorresse, teríamos um aumento apreciável na conversão.

Na figura 5.II, para a série ácida, verifica-se que ao contrário da série calcinada, não ocorre uma desativação apreciável com o tempo de corrida. Esse fato, aliado à alta conversão, indica que os quatro catalisadores testados são bons catalisadores para a conversão do cicloexeno em 2-metilpenteno-1, metilciclopentano e cicloexano. Para o FA-73, existe uma certa irregularidade na conversão no início da corrida.

O envenenamento dos sítios ácidos impediu as reações de conversão do substrato, ressaltando a importância desses sítios na realização dessas reações. Esses resultados permitem,

também, considerar que o alumínio e o silício, que ocupam posições internas da rede cristalina, não realizam conversão do substrato.

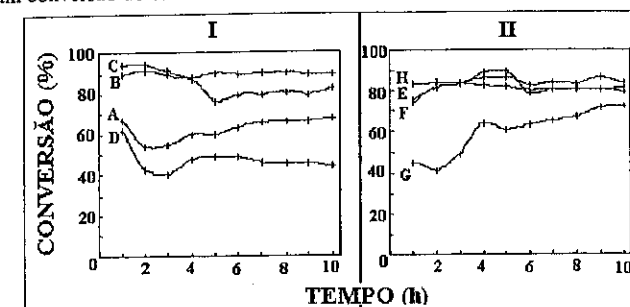


FIGURA 5. Variação da conversão do cicloexeno em função do tempo para os catalisadores das séries: (I) calcinada: A: FA-72; B: FA-45; C: FA-60 e D: FA-90, e (II) ácida: E: FA-73; F: FA-74; G: FA-75 e H: FA-76.

CONCLUSÕES

As trocas iônicas geram sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Através dos testes de conversão catalítica verificou-se que as alterações estruturais, os tratamentos térmicos e as trocas iônicas são os responsáveis pelo desempenho dos catalisadores.

Acredita-se que os baixos valores de área específica obtidos para os catalisadores da série calcinada, são consequência das alterações estruturais, que consistem nas mudanças de fase cristalina da caulinita.

O alumínio e o silício presentes não se caracterizam como sítios catalíticos, visto que o envenenamento do catalisador não induz a nenhum tipo de conversão.

As argilas caulínicas são excelentes materiais para a obtenção de catalisadores com elevadas atividade catalítica e estabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. E. Grim, em *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 1962, p.307.
2. J. Miale, Y. Chen e P. B. Weisz, *J. Catal.*, **1966**, 278.
3. A. C. V. Coelho e P. S. Santos, em *Rev. Bras. Eng. Química*, 1988, Vol. XI.
4. R. L. Martins, e J. C. D. Macedo, em *Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1987.
5. C. R. Theocharis, J. K. S'Jacob e A. Gray, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1988**, 84, 1509.
6. B. Y. Baid e J. M. A. Valadares, em *Análise dos Elementos Maiores de Rochas, Argilas e Solos*, Instituto Agrônomo, 1975.
7. EMBRAPA, SNLCS, em *Manual de Métodos e Análise de Solos*.
8. P. Rengasamy G. S. R., Krishna e V. A. K. Sarma, *Clays and Clay Minerals*, **1975**, 23,, 211.
9. S. L. Swartzen-Allen e E. Matijevic, *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 385.
10. R. C. Turner e J. E. Brydon, *Soil Science*, **1967**, 103, 111.
11. J. M. Hunt, M. P. Eisher e L. C. Bonham, *Anal. Chem.*, **1950**, 22, 1478.
12. V. Stubican, *Nature*, 179, 542.
13. G. E. Brindley e G. Broen, em *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society Monograph, 1975.
14. J. C. D. Macedo, PI 8804981.
15. G. C. Bond, em *Heterogenous Catalysis*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford.

Comparação entre o Desempenho do Metanol e do Etanol na Produção de Gasolina Sintética

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado¹
 Robson Pablo Sobradie Peguin²
 Roberta Carolina Pelissari Rizzo²

Em função de problemas de escassez de petróleo no mundo, apareceram nas últimas décadas diversas alternativas para a produção de combustível líquido, destacando-se o processo MTG (metanol para gasolina) que utiliza a zeólita ZSM5 na forma protônica como catalisador. A utilização do etanol em substituição ao metanol é atualmente pouco estudada. No entanto os resultados são satisfatórios e as pesquisas poderão levar à substituição do reagente, pelo menos em países como o Brasil onde o etanol é mais barato. A reação ocorre por mecanismo similar à transformação do metanol. São produzidos hidrocarbonetos líquidos na faixa da gasolina. Estudos realizados por Alvarez, et al. (1994) indicaram que o mecanismo de reação e os produtos de conversão são semelhantes ao metanol, exceto pelo intermediário, dietil éter e pela produção de etileno e mono-etil-aromáticos. Foram realizados testes comparativos com metanol e etanol como reagentes, utilizando a zeólita ZSM5, fornecida pelo CENPES na forma protônica, em micro-unidade de teste com reator de leito fixo e com WHSV de 14,5 (g/h/gcat). O catalisador era misturado na proporção 1:1 em peso com sílica, para distribuir o mesmo, evitando empacotamento. A granulometria do catalisador estava na faixa de 100-200 mesh. O reagente, metanol ou etanol, entrava no reator por arraste com N₂, com o reagente e os produtos líquidos sendo coletados em separador com refrigeração a 5°C e com amostragem do produto líquido, que foi analisado por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). O metanol apresenta mais facilidade para ser convertido, produzindo gasolina em temperaturas mais baixas, a 450°C foi convertido 80% do metanol, enquanto que o etanol tem seu desempenho semelhante a 500°C. No entanto ambos os reagentes têm conversão reduzida com temperatura 50 graus mais alta do que a de melhor conversão, provavelmente pela desativação da zeólita, observada pelo escurecimento da mesma. Ambos os reagentes produzem gasolina identificada pela cor e odor. Análise de espectro de massa da amostra líquida, fase não aquosa, revelou que dentre a grande gama de produtos obtidos destacam-se os na faixa entre C₃ e C₈. Análise de gasolina petrobrás revelou semelhança nos cromatogramas, apesar de não identificação de todos os compostos. Cromatogramas típicos de testes com metanol e etanol são muitos parecidos.

BIBLIOGRAFIA:

Avarez, et al., Anais do XIV Simpósio Ibero Americano de Catálise, 2, 547- 551, (1994)

¹ Professora Adjunto, PEQ/DEQ/UEM

² Aluno de Iniciação Científica, DEQ/UEM

Estudo da Influência do Método de Preparação na Formação do Sítio Ativo em Catalisadores para Reforma do Metanol

¹Ana Claudia. Mendes. Seixas
²Nádia Regina. C. Fernandes. Machado

Utiliza-se Cu/ZnO/Al₂O₃ como catalisador comercial na reforma do metanol. Estudos catalíticos estão voltados principalmente para uma melhor compreensão da interação Cu/ZnO. Existem diferentes teorias sobre a função de cada componente no catalisador. A teoria mais aceita é a admite que o cobre parcialmente reduzido, Cu⁺, ocupando vacâncias do óxido metálico, sendo essas vacâncias superficiais, ocupadas por redução parcial do cobre. O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n, (onde o cobre é suportado), que interage com o cobre dando-lhe atividades catalíticas. Alguns autores atribuem a geração de sítios ativos no catalisador às propriedades semicondutoras do óxido que, por perder com facilidade oxigênio, gera vacâncias onde a reação se processa. O objetivo desse trabalho é estudar a interação Cu/ZnO, para tanto foram preparados catalisadores de cobre por impregnação sucessiva com baixo teor de cobre, buscando uma alta dispersão do mesmo. Para efeito de comparação foram preparados catalisadores por precipitação, onde o teor de cobre é substancialmente maior que os impregnados, mas em termos de área coberta são próximos. Os testes catalíticos foram realizados em micro-reator de vidro, com razão molar de reagentes 1:1 (metanol e água) e WHSV= 480 (cm³/h /g_{cat}). A ativação do catalisador foi realizada in situ, com fluxo de mistura H₂- N₂ (40% N₂, WHSV= 6x10⁴), e aumento gradual de temperatura, realizado em patamares, levando 3 horas para que fosse atingida a temperatura máxima, 300°C, permanecendo nesse patamar por 4 horas, quando a ativação se completava. As análises por cromatografia do reagente não convertido indicaram a não existência de reações paralelas, confirmando a formação apenas de CO₂ e H₂ pela reação. Os resultados indicaram S_a=31,20m²/g e conversão de 2,95% para CuO/ZnO mistura mecânica. Utilizando o método de precipitação para catalisadores Cu/ZnO com 15%Cu e 30%Cu obtivemos S_a=94,35m²/g e conversão de 3,45%, S_a=49,52m²/g e conversão de 9,36, respectivamente. Confirmando os resultados obtidos por Klier et. al (1982) que relata a proporção ideal 30/70, onde a interação dos compostos gera o sítio ativo para a reação. Catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ pelo método de impregnação resultaram em 1,94% de atividade catalítica e S_a=82,25m²/g com teor de Cu 1,96x10⁻⁴ (5% da área coberta por Cu), enquanto teor de 6,39x10⁻⁴ (15% da área coberta por Cu) resultaram S_a=89,70m²/g e atividade catalítica 2,1%. Podemos concluir que o teor de Cu nos catalisadores por impregnação são substancialmente menores, no entanto a sua conversão é próxima do catalisador com 15% Cu, mostrando que uma boa dispersão superficial proporciona alta atividade. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Machado e Schmal (1995) onde catalisadores preparados por impregnação com menor teor (por isso mais dispersos) são mais ativos que catalisadores com maior teor. A redução no teor de cobre provoca uma maior dispersão em catalisadores impregnados, por isso podemos afirmar que a dispersão do cobre sobre o óxido de zinco, e não a íntima mistura provocada pelo método de precipitação, é o responsável pela geração do sítio ativo da reação, produto da interação cobre-óxido de zinco.

REFERÊNCIAS

1. AGUIRRE, M.D.C. Tese de Mestrado - PEQ/UEM, 1994.
2. HERMAN, et al. Journal of Catalysis, 56, 407-429, 1979
3. KLIER, K., Advanced in catalysis, 31, (1982).
4. MACHADO, N.R.C.F. e SCHMAL, M., Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, RJ, 1995.

¹Aluna de Mestrado DEQ/UEM

²Professora Adjunto, PEQ/DEQ/UEM

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Influência das Condições de Ativação do Catalisador Ga/HZSM5

M. G. F. Rodrigues^a
 P. Magnoux^b
 M. Guisnet^b
 V. R. Choudary^c

Resumo

Foi estudada a transformação do propeno à 350°C sobre a zeólita HZSM5 impregnada com 2% de Gálio. A ativação foi realizada durante 12 horas sob nitrogênio à 530°C ou sob hidrogênio à 600°C antes de realizar a reação. Determinamos a influência das condições de tratamento (N₂, 530°C ou H₂, 600°C) sobre:

- (i) a velocidade de formação do coque e sua natureza durante a transformação do propeno à 350°C. Esta temperatura foi escolhida uma vez que o coque solúvel e o seu modo de formação, de evolução e a sua composição são perfeitamente conhecidos;
- (ii) a influência do coque sobre o volume poroso acessível ao nitrogênio;
- (iii) eliminação do coque por tratamento oxidante, ou sob hidrogênio

O tratamento sob hidrogênio à 600°C do catalisador Ga/HZSM5 permite diminuir a formação do coque à partir do propeno à 350°C. Este efeito é traduzido essencialmente por uma diminuição da formação do coque interno.

Referências Bibliográficas:

RODRIGUES, M.G.F., « Mécanisme de Desactivation par dépôt de coke des catalyseurs d'aromatization », Poitiers, Université de Poitiers, 1996 (Dissertação de Doutorado).

RODRIGUES, M.G.F., MAGNOUX P., GUISNET M., BARRE M., CHOUDARY V. R., « Coking, ageing and regeneration of zeolites XVII coking and deactivation », *J. de Chimie Physique*, 93, 317, 1996.

RODRIGUES, M.G.F., MAGNOUX P., GUISNET M., « Aromatização do propeno sobre Ga/HZSM5. Influência da temperatura de reação sobre a formação do coque » XV Simpósio Ibero Americano de Catalis, 01, 91-96, 1996.

Agradecimentos:

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para realização deste trabalho, ao Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (Poitiers - França) e ao Centro de de Pesquisas da Índia (Pune).

^aUFPB/CCT/DEQ/PEQ

^bURA CNRS 350

^cNational Chemical Laboratory

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Utilização de Bases de Lewis como Co-Catalisadores na Polimerização de Propileno por TiCl₄ Suportado em Dióxido de Titânio Reduzido

Antonio Pedro de Oliveira Filho, Guilherme Stroeh e Ulf Schuchardt¹

Com a descoberta do TiCl₄/AlEt₂Cl na década de 1950, por Ziegler, tornou-se possível realizar polimerizações sob condições brandas de temperatura e pressão¹. Natta, utilizando este sistema para polimerizar propileno obteve um polímero de alto grau de cristalinidade, denominado poli(propileno) isotático - iPP². TiCl₄, quando heterogeneizado sobre MgCl₂, produz PP com somente 21% de isotaticidade³, que pode ser melhorada com a adição de base de Lewis⁴. O sistema catalítico desenvolvido por Schuchardt *et al.*⁵, que consiste em heterogeneizar TiCl₄ na superfície de TiO₂ reduzido por BuLi, e AlEt₃ como co-catalisador, produz polipropileno com isotaticidade de 78%⁶. Estudamos a adição de bases externas de Lewis ao sistema, no intuito de melhorar a isotaticidade do polímero produzido. As polimerizações foram realizadas em um reator de vidro de 1,0 L, sob atmosfera de argônio, agitação mecânica, temperatura de 50°C e pressão de propileno de 2,0 bar. As reações foram interrompidas após 60 min pela adição de etanol. A isotaticidade foi determinada pela divisão das intensidades das bandas em 974 e 998 cm⁻¹ do espectro de infravermelho.

Na Tabela abaixo apresentamos os resultados obtidos utilizando algumas bases de Lewis.

BASE (nome)	BASE/Ti ³⁺ (mol/mol)	ATIVIDADE (kgPP/mol.Ti.h.bar)	Isotaticidade (%)
Sem	-	8,3	78
BE	0,21	6,7	92
TMP	0,16	5,5	76
PTS	0,37	3,0	73

BE = Benzoato de Etila, TMP = 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina, PTS = Feniltrietoxissilano

Entre as bases estudadas o benzoato de etila é a única base que ativa os sítios estereoespecíficos do catalisador. O aumento da isotaticidade produz uma pequena redução da atividade na polimerização de propileno, quando comparada ao sistema catalítico original, TiCl₄/TiO₂ red./AlEt₃. O emprego das demais bases neste sistema catalítico não altera a isotaticidade. A relação benzoato de etila/Ti³⁺ foi variada entre 0,11 e 0,90. Isotaticidades acima de 90% foram obtidas com relações entre 0,16 e 0,39, mostrando que este sistema é pouco sensível a esta relação. Observa-se que em relações de base/Ti³⁺ inferiores a 0,16 o benzoato de etila não interfere na isotaticidade do PP produzido. Por outro lado, em relações superiores a 0,39 a mesma age como um agente dopante, reduzindo a atividade do sistema catalítico.

[CNPq, FAPESP/UNICAMP, FAPESP].

1 - K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil e H. Martin, *Angew. Chem.*, 1955, 67, 541.

2 - M. L. Huggins, V. Desreux, H. Mark e G. Natta, *J. Polym. Sci.*, 1962, 56, 153.

3 - I. Pasquou, G. Natta, A. Zambelli, A. Marinangeli, A. Surico, *J. Polym. Sci. Part C*, 1967, 16, 2501.

4 - Y. V. Kissin, *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer Verlag, New York, 1985, p.322-346.

5 - U. Schuchardt, A. Espeleta, S. J. Carvalho, I. Joeckes, M. A. Nobre e A. Noll, *The Polymeric Materials Encyclopedia* (Ed.: J. C. Salamore), CRC Press, Inc. Florida, 1996, 9136.

6 - A. Espeleta, A. Noll, U. Schuchardt, Anais 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 1995, Vol. 1, p.350-357

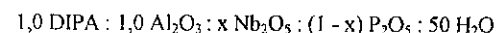
¹DQI/IQ/UNICAMP

Estudo da Síntese Hidrotérmica de Aluminofosfato Tipo 11 Modificado por Nióbio

Antonio O. S. Silva¹
 Jaécio C. Diniz²
 Antonio S. de Araújo¹
 Regina H. A. Santos²
 Cláudia C. Silva²

Resumo

Em meados dos anos 80, houve um grande impulso nas pesquisas da síntese de peneiras moleculares, resultando na descoberta de uma nova classe de materiais cristalinos denominados Aluminofosfatos (ALPO's) [1], com estruturas similares a das zeólitas, sendo os únicos materiais deste tipo isento de silício na sua composição. A grande vantagem dos ALPO's em relação aos aluminossilicatos (zeólitas) é que a mistura reacional empregada na sua síntese tem pH ácido na faixa de 2,5 a 4,0 permitindo assim, a introdução de metais sem que estes precipitem na forma de hidróxidos. A incorporação de metais como: Zn, Co, Mg, Mn, Fe, etc. na matriz do aluminofosfato geram centros ativos com diferentes forças ácidas podendo ocasionar variações na atividade e seletividade do catalisador. No presente trabalho, estudou-se a influência do teor de nióbio no meio reacional para síntese aluminofosfatos do tipo 11. As amostras foram sintetizadas pelo método hidrotérmico a partir de fontes de alumínio (pseudoboehmita - Catapal B), fósforo (ácido ortofosfórico - Merck), um direcionador estrutural orgânico (di-isopropilamina - Riedel) e uma fonte de nióbio (oxalato de nióbio hidratado - CBBM) obtendo-se um gel com a seguinte composição:



onde x varia entre 0,025 a 0,1. Sendo em seguida submetido a cristalização hidrotérmica em um vaso de teflon revestido por um autoclave de aço inox a temperatura de 170 °C por 72 horas. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX). A curva termogravimétrica mostrou que o direcionador orgânico está retido dentro da estrutura cristalina, além de revelar uma excelente estabilidade térmica. A partir das micrografias, verificou-se que o tamanho dos cristais da amostra sintetizada na presença de nióbio (NbAPO-11) foi menor que os encontrados na literatura [2] para o ALPO-11 puro, evidenciando que a presença de metais estranhos na matriz do ALPO-11 dificulta o crescimento dos cristais. Através dos difratogramas de raios-x, observou-se que os materiais obtidos são cristalinos e apresentam uma estrutura análoga ao ALPO-11, bem como possibilitou a determinação do volume da cela unitária, que praticamente não variou com o aumento do teor de nióbio presente no gel de síntese, indicando aparentemente que o metal não foi incorporado na rede cristalina do aluminofosfato.

[1] WILSON, S. T., LOK, B. M. e FLANIGEN, E. M. U. S. Patent 4 310 440, 1982.

[2] OJO, A. F. e McCUSKER, L. B. Zeolites, 1991, 11, pag. 460-465.

¹DEQ/UFRN

²Dep. de Química e Físico Molecular - IQSc/USP

Caracterização da Redutibilidade de Partículas de Níquel sobre a Zeólita KL

Patrícia do Carmo Borges¹
 M. Isabel Pais da Silva¹

Introdução

O uso mais recente de zeólitas como suporte de catalisadores metálicos, trouxe fatores mais complicadores ao estudo do grau de redução, da forma e dispersão das partículas metálicas sobre o suporte devido às características peculiares desses materiais. A incorporação de metais em estruturas zeolíticas via troca iônica tem sido muito investigada já que a sua redução parece ser dependente da estrutura e tipo da zeólita, da localização dos cations e das condições do pré-tratamento realizado antes da etapa de redução, tal como calcinação na presença de ar ou um gás inerte. Neste trabalho partículas de níquel colocadas por troca iônica em zeólita do tipo KL são caracterizadas para avaliar a sua redutibilidade e a sua localização na estrutura zeolítica.

Resultados e Discussão

Os catalisadores de níquel preparados por troca iônica da zeólita KL com uma solução 0,1M de NiNO₃, foram calcinados a 723K na presença de ar e depois reduzidos com hidrogênio à mesma temperatura, antes de serem submetidos às análises de infravermelho e de redução a temperatura programada (TPR).

Os resultados até agora obtidos mostraram que os íons Ni²⁺ sobre a zeólita KL foram reduzidos na faixa de temperatura de 473 a 773K, indicando a sua mais difícil redução quando comparados aos íons Pt²⁺ (323-673K) na mesma zeólita¹. Os valores de consumo de H₂ correspondentes seriam suficientes para reduzir todos os íons Ni²⁺ introduzidos na zeólita KL. O tipo da zeólita usada como suporte, apresentou algum efeito sobre a localização das partículas de níquel pois foi possível reduzir estas últimas mais facilmente na zeólita KL do que em zeólitas do tipo faujasitas, para as mesmas condições de calcinação e redução. Para as faujasitas se alcançou a redução total em temperaturas acima de 773K. Partindo de atribuições já existentes na literatura para outras zeólitas², foi suposto que o maior percentual de H₂ total consumido, seria devido à redução dos íons Ni²⁺ localizados na superfície e/ou grandes canais enquanto que o restante seria resultante da redução dos íons Ni²⁺ localizados em posições menos acessíveis como as jaulas cancrinitas e/ou os prismas hexagonais.

Estas suposições encontram alguma fundamentação no fato de ter sido detectado no infravermelho a banda (3643 cm⁻¹) relacionada aos grupos OH ácidos localizados nos grandes canais, após a introdução do níquel na zeólita KL, de acordo com atribuições já comprovadas na literatura³. Estes grupos, por não existirem na zeólita básica de partida, seriam formados a partir da ligação de íons H⁺, gerados da redução de Ni²⁺ a Ni metálico, com oxigênios da rede. Este mesmo comportamento foi verificado no caso de partículas de platina sobre a mesma zeólita⁴. Dessa forma, este resultado indicaria que a maioria dos íons Ni²⁺ estaria localizada nos grandes canais, o que poderia explicar a maior redutibilidade dos íons Ni²⁺ sobre a zeólita KL em comparação com as faujasitas.

Caracterizações adicionais como a microscopia eletrônica e refletância difusa serão realizadas além de testes catalíticos em reações modelo para trazer mais subsídios às suposições feitas.

Referências Bibliográficas

- 1- ANDRADE, C. A.S., tese de mestrado, PUC-Rio, 1997.
- 2- TZOU, M.S., TEO, B.K., SACHTLER, W.M.H., Journal of Catalysis, **113**, 220, 1988.
- 3- HAN, WHA-JIN, KOOH, A.B., Hicks, R.F., Catalysis Letters, **18**, 193, 1993.
- 4- PAIS DA SILVA, M.I., BARTHOMEUF, D., Anais XV Simp. Iberoam. de Catal, 1996.

¹PUC-Rio

Catalisadores de Platina Suportados em Zeólita NaY na Reação de Hidrogenação Seletiva do Benzeno

L. A. Mosca Cunha¹
P. G. Pries de Oliveira²
M. Isabel Pais da Silva¹

Introdução

Os processos químicos desenvolvidos recentemente têm procurado contemplar as questões ambientais. No processo de craqueamento catalítico do petróleo, a concentração de benzeno tem sido motivo de preocupações por seu caráter altamente tóxico. Neste caso, uma das possíveis soluções seria um tratamento posterior do reformado, para remover o benzeno. Assim a sua hidrogenação sobre catalisadores metálicos suportados em zeólitas mostra-se como uma das rotas mais interessantes, por levar à formação de produtos não poluentes. O objetivo deste trabalho é avaliar catalisadores de platina e de rutênio suportados em zeólitas do tipo NaY na reação de hidrogenação de benzeno buscando a obtenção de alta seletividade a ciclohexano.

Resultados e Discussão

Os catalisadores inicialmente preparados foram os de platina, através da troca iônica da zeólita NaY com uma solução 0,01M de $Pt(NH_4)_3Cl_2$, que tiveram sua composição química determinada para calcular as celas unitárias.

A introdução da platina não afetou a cristalinidade da zeólita NaY, usada como suporte, conforme resultados obtidos da difração de Raios-X.

Em relação ao estado das partículas de platina sobre a zeólita NaY, análises de redução com temperatura programada (TPR) mostraram que elas devem ter sido totalmente reduzidas uma vez que a quantidade de hidrogênio consumida foi superior à aquela necessária para reduzir todos os íons de Pt^{2+} presentes na zeólita. E, ainda, de acordo com atribuições já feitas na literatura^{1,2}, observou-se que a maior parte do consumo de H_2 ocorre na faixa de temperatura (acima de 523K) relativa aos íons Pt^{2+} localizados dentro das cavidades sodalitas da zeólita NaY, inacessíveis aos reagentes, enquanto que uma menor quantidade de H_2 consumida, na faixa de 323 a 523K, seria devida aos íons Pt^{2+} localizados nas supercavidades, onde ocorreria a reação de hidrogenação do benzeno.

Os primeiros resultados obtidos para os testes catalíticos, realizados na temperatura de 433K e relação molar H_2 /benzeno de 7,3, demonstram que os catalisadores foram totalmente seletivos ao ciclohexano, não se tendo detectado outro produto da reação, mesmo para conversões elevadas de benzeno. O aumento do teor de platina de 0,5 para 2% peso, favoreceu a conversão do benzeno indicando que a quantidade de sítios metálicos teve influência direta sobre esta conversão. Da mesma forma, verificou-se que este aumento do teor de platina diminuiu a desativação. Estes resultados conduzem a suposição de que a proporção na distribuição dos íons Pt^{2+} entre as supercavidades e cavidades sodalitas foi a mesma, independentemente do teor total de metal. Assim, aumentando o teor de platina, aumentaria o número de sítios metálicos localizados nas supercavidades da zeólita NaY mantendo a conversão em níveis elevados durante mais tempo de teste.

Outros dados de TPR, quimissorção e microscopia eletrônica além de testes catalíticos de mais longa duração serão ainda necessários para melhor apoiar tais suposições.

Referências Bibliográficas

- 1- TZOU, M.S., TEO, B.K., SACHTLER, W.M.H., Journal of Catalysis, 113, 220, 1988
- 2- LACERDA, L.M., tese de mestrado, COPPE/UFRJ, 1996.

¹PUC-Rio

²INT

Estudo de Catalisadores a Base de Vanádio e Fósforo e sua Aplicação à Desidrogenação Oxidativa do Propano

Elaine Ferreira Tôrres¹
Wilma de Araújo Gonzalez¹
Paulo Gustavo Pries de Oliveira²

Introdução:

O estudo da desidrogenação oxidativa do propano - ODH - baseia-se principalmente no desenvolvimento de catalisadores mássicos do tipo VMgO e suportados do tipo V_0x/Al_2O_3 ¹ e V_0x/Nb_2O_5 ². No caso dos catalisadores mássicos VMgO, três diferentes fases cristalinas são normalmente encontradas: metavanadato, pirovanadato e ortovanadato de magnésio, intensamente estudados Kung et al.³ e Volta et. al.⁴

Catalisadores a base de vanádio suportados em $AlNbO_4$ ⁵ e ZrO_2 ⁶ têm sido também usados. Os resultados mostram que o desenvolvimento dos catalisadores suportados para esta reação é promissor, pois sobre a alumina, foi verificado um significativo abaixamento da temperatura reacional da ordem de 100°C em relação aos catalisadores mássicos VMgO.

Neste trabalho foram preparados catalisadores a base de vanádio e fósforo suportados em aluminas de transição, obtidos pelo método de co-ancoragem do $VOCl_3$ e $POCl_3$. Os catalisadores foram avaliados para a reação de desidrogenação oxidativa do propano e caracterizados por análise química, área BET, difração de raios-X, e determinação do ponto isoeletrico.

Resultados e Discussão:

Os resultados de análise química mostram que a imobilização conjunta de vanádio e fósforo ocorreu de forma satisfatória. São observados teores variando entre 1,6- 4,3% (V) e 0,1-0,5 % (P) respectivamente, em massa de catalisador.

Os dados de BET mostram para o suporte um valor de 95 m²/g. Após a deposição, esses valores variaram entre 88 e 97 m²/g. Estes resultados indicam não ter havido uma alteração significativa no valor da área específica após a imobilização, uma vez que os valores observados estão dentro do erro experimental.

Os resultados obtidos por difração de raios-X do suporte mostram a presença de alumina de transição, com predominância da fase δ - Al_2O_3 .

Foi observado, a partir dos dados do ponto isoeletrico, que após a deposição houve uma diminuição do valor do PIE em relação a alumina (PIE = 8,2), para um patamar na faixa entre 4,0 e 6,0, indicando um aumento da acidez total.

A avaliação do teste de ODH do propano indica que a elevação da conversão é proporcional ao aumento do teor de vanádio no catalisador, enquanto a seletividade em propeno é diretamente proporcional à razão molar V/P iguais ou inferiores a 9. Acima deste valor é verificado que a seletividade diminui. Isto pode estar relacionado com a formação de espécies de vanádio policondensadas geralmente observadas em elevadas concentrações induzindo a formação de COx.

Referências Bibliográficas:

- 1) Eon, J.G., Olier, R., Volta, J.C. J.Catal. 145, 318 (1994).
- 2) Damasceno, S.M., Reis da Costa, S.R., e Oliveira P.G.P - Anais do XV Simpósio Iberoamericano de Catalise - Cordoba - Argentina - 1996.
- 3) Chaar, M.A., Patel, D., Kung, M.C., e Kung, H.H., J.Catal. 105, 483 (1987).
- 4) Siew Hew Sam, D., Soenen, V., e Volta, J.C. 123, 417 (1990).
- 5) Eon J.G., Oliveira P.G.P., Lefebvre, F., Volta, J.C. in "Studies in Surface Science and Catalysis. (V.Cortés and S.Vic Eds), Vol 82 p. 213, Amsterdam 1994.
- 6) Morais, J.F., Volta, J.C. - Anais do XIV Simpósio Iberoamericano de Catalise, Concepcion, Chile Vol II p.727 - 1994.

¹IME-RJ

²INT-RJ

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE
Conversão do Metilciclopentano e Neopentano Catalisada por Clusters de Rutênio
Encapsulados na Zeólita NaY

Clélia M. de P. Marques¹
Timothy J. McCarthy²
Wolfgang M. H. Sachtler²

Resumo

Usando a conversão do neopentano como reação catalítica modelo, encontrou-se que catalisadores de Pd/NaY tem uma alta atividade quando prótons estão presentes na zeólita. Fenômeno similar foi reportado por Della Betta e Boudart para clusters de Pt suportados em zeólitas. Foi demonstrado, posteriormente, que a elétron deficiência é causada pela formação do aduto metal-próton. Aplicando-se as idéias de Della Betta e Boudart para o Pd/NaHY, pode-se assumir que a elétron deficiência do Pd é similar a do Rh. Quando catalisadores de RhNa-Y foram utilizados para a mesma reação, a atividade catalítica encontrada foi maior para o Rh do que para o Pd; e foi sempre maior na presença de prótons. Em termos do conceito de elétron deficiência: Rh que forma adutos metal-próton torna-se similar ao rutênio. Partindo desta estratégia, a próxima etapa lógica foi utilizar as reações modelo de conversão do neopentano e metilciclopentano (MCP) para o catalisador Ru/NaY e comparar as frequências de turnover na ausência ou presença de prótons. É fundamental, portanto, neste trabalho de pesquisa provar ou não o conceito de deficiência de elétrons em catálise heterogênea, estabelecendo correlações entre a performance catalítica das partículas de rutênio ocultas na zeólita Y, sua geometria e estado eletrônico.

O rutênio foi encapsulado na zeólita por reação de troca iônica a fim de se obter amostras com 3% Ru/NaY e 3% Ru/NH₄Y em peso. Amostras de 3% Ru/SiO₂ foram preparadas usando-se a técnica de impregnação. As amostras foram calcinadas em He à 400°C. As amostras foram reduzidas à 500°C em H₂. Em uma das amostras onde prótons foram formados após a redução do Ru³⁺ com H₂ foram novamente trocados com Na⁺. As reações do MCP e do neopentano foram efetuadas em um microreator de fluxo contínuo a pressão atmosférica com uma razão H₂/MCP de 18 e H₂/Neopentano de 9/1. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia de gás.

A atividade inicial (tos=5min) a 200°C para catalisadores de Rh para a reação do MCP diminui com o aumento da concentração de prótons, obedecendo a seguinte ordem: Rh/SiO₂ > RhNa^N-Y > RhNa-Y > RhH-Y e para Ru a 170°C: RuNa^N-Y > Ru/SiO₂ > RuH-Y > RuNa-Y.

Quando se compara a taxa de conversão para os catalisadores de diferentes metais para a reação do MCP observa-se que o catalisador de rutênio é o que apresenta a maior conversão: Ru/HY(170°C) = 44.9 > Pd/HY(275°C) = 26.9 > Pt/HY(250°C) = 24.4 > Rh/HY(250°C) = 8.

Quanto aos dados obtidos para a reação do Neopentano, eles indicam que o Rutênio é mais ativo, por quantidade total de átomos, do que o Ródio. Os dados obtidos para a reação do MCP, indicam um desvio da distribuição estatística dos produtos 2-MP e 3-MP de abertura do anel (RO) do MCP.

Referências Bibliográficas

- 1-Tomczak, D. C., Lei, G. D., Schünemann, V., Treviño, H. and Sachtler W. M. H. Microporous Mater. 5, 263 (1996).
- 2-McCarthy, T. J., Marques, C. M. P., Treviño, H. and Sachtler W. M. H., Catal. Letters 43, 11 (1997).

¹DEQ/UFSCar

²Center for Catalysis and Surface Science - Northwestern University

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE
Influência da Adição de Potássio em Catalisadores Ni/Al₂O₃

Maikel L. Maloncy¹
José Mansur Assaf¹

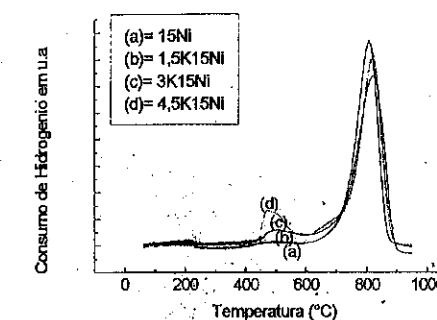
APRESENTAÇÃO

A adição de promotores alcalinos a catalisadores metálicos suportados pode resultar em mudanças significativas da atividade e/ou seletividade destes. Podem ocorrer interações promotor/suporte e promotor/fase ativa resultando em alterações na área superficial específica, acidez de superfície, interação metal/suporte e na seletividade, podendo-se inibir reações indesejáveis [1,2,3].

Neste trabalho estudou-se a influência da adição de potássio em catalisadores Ni/Al₂O₃ utilizando técnicas de caracterização como Difração de Raios-X, Área Superficial Específica, Volume Total dos Poros e TPR. A atividade, seletividade e o efeito de potássio na desativação por deposição de coque serão avaliadas através de reações de reforma a vapor e com CO₂.

Os catalisadores foram preparados por impregnação a úmido, em rotaevaporador, com dois níveis de concentração de níquel (5 e 15% em peso) e quatro de potássio (1,5 a 6% em peso).

RESULTADOS



Os resultados de DRX indicaram que com o aumento do teor de potássio o grau de cristalinidade aumentou, tornando mais nítida a presença das fases NiO e NiAl₂O₄, principalmente nos catalisadores com 15% de Ni. Estes resultados foram confirmados pelos ensaios de TPR, nos quais o pico de redução referente ao NiO (500°C), praticamente inexistente na amostra sem potássio, começou a aparecer nas amostras com potássio e sua área aumentou com o aumento do teor deste (vê figura). Nota-se uma predominância da fase NiAl₂O₄ em todas as amostras. A Área Superficial diminuiu de 181,9 m²/g para 71,4 m²/g nos catalisadores com 5% de Ni e de

139,2 m²/g para 58,8 m²/g nos catalisadores com 15% de Ni. O Volume Total dos Poros diminuiu cerca de 47% nos catalisadores com 5% de Ni e 28% nos catalisadores com 15% de Ni. Essa diminuição deveu-se provavelmente à obstrução dos poros do catalisador por potássio.

PRÓXIMAS ETAPAS

Serão feitas caracterizações complementares (área metálica, análises químicas e outros) e ensaios catalíticos com as reações de reforma de metano a vapor e com CO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Duprez, D., *et al.* Appl. Catal., 74, 173-190, 1991.
- [2] Verhaak, M.J.F.M., van Dillen, A.J., Geus, J.W. Appl. Catal., 105, 251-269, 1993
- [3] Horiuchi, T., *et al.* Appl. Catal., 144, 111-120, 1996

¹ DEQ/UFSCar

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Síntese da VPI-5 com Diferentes Direcionadores, Tempos e Temperaturas de Síntese

Maristela A. Silva¹
Dilson Cardoso²

1- INTRODUÇÃO

Desde que a estrutura VFI foi descoberta em 1988 por Mark Davis e colaboradores, numerosos estudos vem sendo desenvolvidos para otimizar a síntese da VPI-5, peneira molecular de microporos extra-grandes contendo 18 tetraedros na abertura do poro principal e diâmetro de poro de aproximadamente 12,1 Å⁽¹⁾. Nos canais unidirecionais da VPI-5 são encontradas moléculas de água que estão quimicamente ligadas aos átomos de alumínio localizados entre os anéis de quatro tetraedros alterando a coordenação deste elemento de tetra para octaédrica⁽²⁾. A remoção desta água através de secagem acima de 70°C provoca uma transformação para a fase AIPO₄-8 sugerindo que a VPI-5 possui baixa estabilidade térmica. A maior instabilidade foi verificada por vários pesquisadores em materiais sintetizados com di-n-propilamina como direcionador, embora seja este o direcionador mais amplamente utilizado para a síntese deste material⁽³⁾.

2- EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi feito um estudo para otimizar a síntese da VPI-5, fazendo-se uma comparação com três direcionadores (dipropilamina, dipentilamina e dibutilamina), variando-se a temperatura de síntese (122°, 150°, 170° e 190°) e o tempo de cristalização.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados indicam que a dipropilamina é seletiva para formar a fase VPI-5 pura a temperaturas baixas (122°C) mas necessita de tempos relativamente longos (22 - 96 horas). Por outro lado, aumentando a temperatura, a partir de 150°C ocorre formação da fase AIPO-11. Os resultados mostraram ainda que a dipentilamina formou a VPI-5 com boa cristalinidade mais rapidamente (3 horas) a temperatura de 170°C, enquanto a 150°C a VPI-5 é formada em tempos maiores (16 horas) junto com a fase AIPO-11 e para temperatura de 190°C forma-se VPI-5 muito rapidamente (1 hora), porém evolui a partir de 4 horas para a fase AIPO-11.

4- BIBLIOGRAFIA

- 1) Davis, E. M.; Saldarriaga, C.; Garces, J.; Crowder, C. - Zeolites, 1988, Vol.8 Setembro p 362-366
- 2) Rudolf, P. R. & Crowder, C. E. - Zeolites, 1990, Vol.10 Março p 163 - 168
- 3) Akporiaye, D. & Stoker, M. - Zeolites, 1992, Vol.12 Abril/Maio p 351-359

¹DQ/FCT/UEPB
²DEQ/CCT/UFSCar

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Síntese e Caracterização do MAPO-5 com Diferentes Teores de Magnésio

Sarah P. O. Rios¹
Dilson Cardoso²

1- INTRODUÇÃO

A peneira molecular derivada da família dos aluminofosfatos com estrutura AFI (ou seja, AIPO-5) possui boa estabilidade térmica e um leve caráter ácido. Ela é composta por tetraedros de [AlO₄] e [PO₄], possuindo diâmetro de poro de 7,3 Å e canais unidirecionais [1]. Seu caráter ácido pode ser alterado através de uma substituição isomórfica por elementos univalentes, divalentes ou tetravalentes. O MAPO-5 é então obtido através da substituição do Al³⁺ pelo Mg²⁺, podendo ser usado em troca iônica, catálise ácida ou ainda catálise ácido-básica [2].

O objetivo deste trabalho é obter o MAPO-5 com diferentes teores de Mg²⁺ na estrutura cristalina, caracterizá-lo e testar a sua atividade catalítica na reação modelo de desproporcionamento do etilbenzeno.

2- EXPERIMENTAL

A síntese do MAPO-5 foi realizada a partir de uma mistura reacional (MR) com composição de xMgO.(1-x/2)Al₂O₃.P₂O₅.R.100H₂O.xAcOH, a qual foi submetida a uma temperatura de 170°C por diferentes espaços de tempo, sendo x=1,2 o valor máximo utilizado e R, uma amina com função de direcionador.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados de análise química por espectroscopia de emissão atômica indicaram que 80% do Mg²⁺ da MR foi incorporado ao sólido. Já os resultados de difração de raios-X (DRX) permitiram calcular o percentual de cristalinidade do material, a relação entre as fases "não AFI" e a AFI (ñAFI/AFI) e ainda observar uma diminuição de até 50% na cristalinidade das amostras calcinadas, embora as fases "não AFI" desaparecessem após a calcinação. O pH inicial da MR não variou com x, indicando a formação de uma solução tampão. Já as medidas de pH durante a cristalização apresentaram um comportamento inverso ao de x.

Esses resultados permitiram as seguintes conclusões as quais estão de acordo com as obtidas por outros autores para MAPO-5 [3,4] ou SAPO-5:

- a) se o Mg²⁺ está sendo consumido para formar o sólido, então mais ácido acético (AcOH) estará livre em solução, além do que, mais direcionador será necessário para compensar a carga estrutural (negativa) daí porquê a diminuição do pH de cristalização quando se aumenta o teor de Mg²⁺;
- b) a máxima cristalinidade foi obtida com x=0,7, sendo todas as outras inferiores a esta;
- c) a máxima relação ñAFI/AFI foi obtida em x=1,2, o que permite supor ainda ser possível aumentar o teor de Mg²⁺;
- d) as condições de calcinação devem ser alteradas para manter a cristalinidade do material em valores mais elevados.

4- BIBLIOGRAFIA

- [1] Wilson et al., US Patent 4,310,440 (1982)
- [2] Wilson et al., US Patent 4,567,029 (1986)
- [3] Shea, W., Borade, R. B. Clearfield A., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, 89(16), 3143-3149
- [4] Concepcion et al., Zeolites, 16: 56 - 64, 1996

¹PPG-EQ/CCT/UFSCar
²DEQ/CCT/UFSCar

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Isomerização de Meta-Xileno sobre MAPO-36 e MAPO-5 com Distintos Conteúdos de Magnésio

1- INTRODUÇÃO

MAPO-36 e MAPO-5 são peneiras moleculares metaloalumíniofosfáticas de poro grande, onde parte dos átomos de alumínio se encontram substituídos por magnésio. Ambas peneiras apresentam sistemas de poro unidimensionais. O MAPO-5 apresenta poros cilíndricos de seções transversais de 7,3Å, enquanto que o MAPO-36 apresenta canais em forma de sanfona com diâmetro de 7,4 por 6,5Å. Devido à presença de sítios ácidos fortes, o MAPO-36 apresenta maior atividade catalítica que o MAPO-5 e outros MeAPOs em diversas reações de craqueamento¹.

Este trabalho tem como objetivo a comparação entre as propriedades ácidas de MAPO-36 e MAPO-5, sintetizados com teores de magnésio nos cristais muito próximas, utilizando-se a reação de isomerização de m-xileno como reação teste, uma vez que o uso de reações modelos é um método bastante conhecido na caracterização de catalisadores.

2- EXPERIMENTAL

As sínteses de MAPO-36 e MAPO-5 foram realizadas hidrotermicamente tomando como base os procedimentos descritos na literatura, convenientemente modificados^{2,3,4}. Partiu-se de géis com as seguintes composições: $2xPr_3N : 2yMgO : (1-y)Al_2O_3 : P_2O_5 : zH_2O : 4yHOAC$ para o MAPO-36 e $xEt_3N : yMgO : 0.8Al_2O_3 : P_2O_5 : zH_2O$ para o MAPO-5. Variou-se o teor de magnésio e de direcionador no gel de síntese e no caso do MAPO-5 variou-se também o teor de água. Os catalisadores obtidos, foram caracterizados mediante DRX, análise química por espectroscopia de absorção atômica ou de plasma, RMN MAS de ²⁷Al e ³¹P, MEV, EDX, IV de piridina, TPD de amônia, ATD e ATG-MS e determinação de volume de microporos por BET. Após a calcinação dos catalisadores para retirada do direcionador, os mesmos foram ativados no próprio reator de testes sob fluxo de N₂ em 200°C por 1 hora e em 400°C por mais 2 horas. Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica em 350°C em um micro-reator de leito fixo, utilizando-se N₂ como gás de arraste. Variou-se o tempo de contato (W/F) através da variação da vazão de m-xileno e massa de catalisador, afim de obter-se baixas conversões (cerca de 5%).

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se pelos resultados de sínteses que o aumento do teor de direcionador favoreceu o aumento de cristalinidade de MAPO-36 com altos teores de Mg, e que o seu conteúdo ótimo está relacionado com o teor de Mg no gel. Inversamente, para MAPO-5, a diminuição do teor de direcionador favoreceu a obtenção de MAPO-5 puro com altos teores de Mg no gel, encontrando-se uma relação linear entre o teor de magnésio no gel e no sólido. Através dos resultados de atividade catalítica foi verificado que para MAPO-5 ocorreu um aumento da conversão com o aumento do teor de magnésio, passando por um máximo quando a razão Mg/(Mg+Al+P) no sólido foi de 0,053. Para razões $m = Mg/(Mg+Al+P)$ no sólido maiores que 0,053 observou-se uma diminuição da atividade catalítica, provavelmente devido a que os materiais com maiores teores de magnésio no sólido apresentaram uma maior extração de Mg de rede do aluminofosfato durante a calcinação. No caso do MAPO-36 observou-se uma maior atividade em relação ao MAPO-5 para razões m no sólido próximas. O máximo de atividade neste caso ocorreu para razão m de 0,0125.

4- BIBLIOGRAFIA

- (1) D.B. Akolekar, Journal of Catalysis, n° 146, p. 62-68, 1994.
- (2) D.B. Akolekar, Journal of Catalysis, n° 143, p. 227-238, 1993.
- (3) Y. Ono, K. Nagashiro, J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 87, n° 19, p. 3309-3313, 1991
- (4) P. Concepción, J. M. López-Nieto, A. Mifsul, J. Pérez-Pariente, Zeolites, n° 16, p. 56-64, 1996

¹DEQUFSCar

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Carbonilação da Isopropilalilamina Catalisada por Complexos de Ródio em Presença de CO/H₂O

Ricardo Gomes da Rosa¹
José Daniel Ribeiro de Campos¹
Regina Buffon¹

Introdução

A carbonilação de alilaminas catalisada por complexos de ródio contendo ligantes fosforados leva, majoritariamente, à produção de butirolactamas [1]. As lactamas são compostos orgânicos importantes devido à sua atividade biológica como anti-inflamatórios ou antibióticos. Recentemente, apresentamos resultados referentes ao efeito de ligantes fosforados mono e bidentados sobre a atividade e seletividade da reação de carbonilação da isopropilalilamina [2]. Neste trabalho, verificou-se a competição entre as reações de hidroformilação, levando à formação da N-isopropilpirrolina e N-isopropilpirrolidina, e de carbonilação, produzindo a N-isopropilbutirolactama. No presente trabalho, apresentamos resultados referentes a testes catalíticos de carbonilação da isopropilalilamina promovida por sistemas preparados *in situ* a partir de RhCl₃.3H₂O / ligantes fosforados e também pelo complexo RhCl(CO)(PPh₃)₂ em presença de CO/H₂O em THF. O uso da água tem dois objetivos: (i) servir de fonte de hidrogênio, gerado a partir da oxidação do monóxido de carbono pela água (WGS) [3]; (ii) inibir a formação dos produtos de hidroformilação, que depende de uma etapa de desidratação.

Resultados e Discussão

A tabela seguinte, apresenta os resultados de conversão e seletividade em lactama obtidos a partir da carbonilação da isopropilalilamina utilizando hidrogênio [2] e água.

Carbonilação da Isopropilalilamina

Sistema Catalítico	P/Rh	H ₂ ^a		H ₂ O ^b	
		conv%	% Lactama	conv%	% Lactama
RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	—	100	59	97	61
P(OPh) ₃ /RhCl ₃ .3H ₂ O	4/1	84	44	90	43
1,2-difos/RhCl ₃ .3H ₂ O	2/1	100	39	95	50
1,3-difos/RhCl ₃ .3H ₂ O	2/1	97	24	96	55
1,4-difos/RhCl ₃ .3H ₂ O	2/1	100	9	98	45

Condições de reação: 0,038 mmol de [Rh], 752 mg (7,6 mmol) de isopropilalilamina, 500 mg de ciclooctano (padrão interno), 30 ml de THF. ^aCO/H₂ (20 bar, 4/1), 70°C, 300 rpm, 24 h.

^bCO/H₂O (20 bar (CO), 650 mg (36 mmol) de H₂O), 100°C, 300 rpm, 24 h.

As principais observações que se pode fazer diante destes resultados são as seguintes:

- segundo análise cromatográfica, a melhora na seletividade obtida nos experimentos com a água se deve à diminuição na quantidade dos produtos de hidroformilação.
- o marcado efeito dos ligantes quelatantes na seletividade observado nos testes com o hidrogênio foi praticamente anulado em presença de água por razões que ainda estão sendo estudadas.

[1] R. A. Sánchez Delgado, R. G. da Rosa, E. O. Mavarez, *J. Mol. Catal.* **108**, 125 (1996); [2] R. G. da Rosa, J. D. R. de Campos, R. Buffon, 20ª Reunião Anual da SBQ, Livro de Resumos, vol. 1, CT-31, 1997; [3] T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda e S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3411 (1981).

¹DQI/UNICAMP

Caracterização do Catalisador Pd/C para Determinação das Causas de Desativação

Paulo R. Nagipe¹

Introdução

O presente trabalho visa determinar as causas de desativação do catalisador de Pd/C utilizado na planta de produção de γ -Caprolactama a partir de ciclohexanona e hidroxilamina, sendo esta produzida por hidrogenação do nitrato de amônio em presença de IPL, uma solução aquosa formada por 20% de H_3PO_4 com 20% de NH_4NO_3 . O estudo abrangeu medidas físicas e químicas de caracterização, teste catalítico com a reação padrão de hidrogenação de benzeno, contendo possíveis agentes contaminantes, com amostras catalíticas novas e usadas.

Resultados e Discussão

É sabido que, em numerosos casos a atividade do catalisador diminui com o tempo. Essa desativação é uma consequência da diminuição da superfície ativa que pode ser causada, entre outras, seja pela presença de impurezas, seja pela produção de depósitos carbonados nas transformações de hidrocarbonetos, seja pelo aumento do tamanho das partículas.

Como no processo industrial (1) estão presentes uma série de compostos orgânicos tais como ciclohexanona, tolueno, oxima e ácido adípico, levantou-se a suspeita sobre os mesmos atuarem como possíveis agentes de desativação. Assim, preparou-se soluções desses compostos em 20ml de IPL para obtenção de $1,7 \cdot 10^{-3}$ moles desses compostos por grama de catalisador. As soluções foram colocadas em contato com o catalisador por duas horas em evaporador rotativo, sendo secas em estufa a 90°C após filtração. Foi preparado igualmente um branco com o catalisador em IPL.

Os catalisadores novos e usados tiveram suas texturas determinadas pela superfície específica total, distribuição de volume de póros, titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio, porosimetria de mercúrio e quimissorção de CO.

No que diz respeito as isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio observa-se a presença de histerese na região de baixas temperaturas como já observado por outros autores com esse tipo de catalisador (2). O aumento da temperatura de redução está ligado a sinterização das partículas de paládio sobre carvão, em acordo com os resultados de quimissorção.

Os resultados de desativação, através da reação de hidrogenação de benzeno a 100°C e pressão de 1 atm são apresentados a seguir.

Composto Orgânico	Conversão
nenhum	21,2
ácido adípico	19
anona	13,6
tolueno	6,8
oxima	6,0

O tratamento dos catalisadores com IPL provoca perda de paládio. Entretanto, esta perda pode ocasionar uma redispersão das partículas metálicas, já que os catalisadores usados tratados com IPL recuperam a atividade do catalisador novo.

Tendo em vista a temperatura de operação da planta (70°C) a perda de atividade por sinterização deve ser desprezível em relação a ação de inibidores orgânicos.

Bibliografia

- 1- J. T. H. Van Goolen 4e Int. Symposium on Chem. Reaction Engineering (Heidelberg) April 1976
- 2- Gregg, S. J. And Sing, K. S. W. (1982) Adsorption Surface Area and Porosity, 2 nd edn, Academic Press, New York

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense/CCT

Regeneração de um Catalisador do Tipo Pt/Al₂O₃ desde a Escala de Bancada até a Escala Industrial (II)

Gian Carlo Gangemi¹
Roger Frety²
Valéria Perfeito Vicentini³

1. INTRODUÇÃO

O catalisador industrial, Pt-Sn/Al₂O₃, usado no processo de desidrogenação de n-parafinas (C₁₀-C₁₄) etapa do processo produtivo da fabricação de detergentes sintéticos biodegradáveis, apresenta um tempo de vida industrial da ordem de apenas 4 a 6 semanas. O objetivo a que este trabalho se propõe é o de avaliar as etapas do scale up do processo de regeneração do catalisador desde a escala de bancada até a escala industrial.

2. RESULTADOS

De cada etapa do scale up da regeneração foram retiradas amostras para serem testadas em bancada pela reação teste de desidrogenação. As principais etapas do scale up foram: bancada (4g), piloto (4Kg), pré-industrial (50, 100 e 300Kg) e industrial (250 Kg). Na TABELA 1 estão os resultados dos testes dos catalisadores regenerados (R) expressos em % do tempo de vida do fresco (F) e usado (U), também testados em bancada.

TABELA 1. Resultados da Reação Teste de (R) em Comparação Com (F).

Fresco	100%	Pré-Industrial		Industrial	
	Vida (em % F)	Catalisador	Vida (em % F)	Catalisador	Vida (em % F)
USADO	10	R - 50Kg	80	4 x R-250Kg	65
BANCADA R - 4g	120	R - 100Kg	85	4 x R-250Kg	70
PILOTO R - 4Kg	95	R - 300Kg	60		

3. DISCUSSÃO

A análise das fotografias obtidas por microscopia eletrônica em catalisadores regenerados [1] sugere que as partículas têm tamanho menor que 1nm, já que as partículas de Pt pura ou Pt-Sn não puderam ser observadas. Após redução a 500°C, grande parte da Pt não se encontra acessível a H₂. A quimissorção de H₂ também apresenta números relativamente baixos que sugerem que H₂ não tem acesso a Pt e boa parte tem forte interação com Sn. Vez ou outra foram encontrados cristais de tamanhos entre 2 e 3nm que podem ser atribuídos a Pt pura.

Estes mesmos resultados repetiram-se também para os catalisadores (R) e (U), apesar de em (R) serem encontradas quantidades maiores de partículas com tamanhos entre 2 e 3nm. Porém ainda não permite uma análise estatística de aparecimento destes cristais em nenhuma das amostras.

Conseguiu-se atingir um procedimento satisfatório para promover a regeneração do catalisador Pt-Sn/Al₂O₃ em escala industrial [2]. Também pode-se dizer que o procedimento de regeneração adotado é suficiente para recuperar catalisadores submetidos a diferentes formas de desativação no processo industrial.

4. REFERÊNCIAS

- [1]G. C. Gangemi et alli, Anais do 12º Simp. Iberoam. de Cat., R.J., vol. 1, 633-643, 1990.
- [2]G. C. Gangemi et alli, Anais do 14º Simp. Iberoam. de Cat., Chile, vol. 1, 136-140, 1994.

¹Deten Química S.A.

²IRC, CNRS

³Oxiteno S.A.

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Modelagem e Simulação de Reator de Hidrogenação Seletiva de Acetileno

L. G. N. L. Sena e J. F. Padilha¹
G. C. Le Roux²

Resumo

A hidrogenação catalítica seletiva é o único processo economicamente viável para a remoção do acetileno de uma corrente proveniente da pirólise de nafta, visando a produção do etileno comercial. A otimização deste processo é muito delicada devido às múltiplas variáveis que determinam a seletividade da reação, responsável pelo nível de perdas do etileno por hidrogenação, frente à especificação extremamente severa da concentração de acetileno no produto, que faz com que o nível de conversão deste tenha que ser superior a 99,9%.

Neste trabalho foi modelado um reator industrial com configuração "Tail-End", contínuo e adiabático, que processa o corte C2 do produto da pirólise de nafta e de etano. O modelo segue a abordagem fenomenológica pseudohomogênea no estado estacionário. O modelo cinético selecionado foi o proposto por (Bos et al., 1993), em que são consideradas apenas a hidrogenação do acetileno a etileno e a do etileno a etano, segundo as hipóteses de adsorção não competitiva dos reagentes e do hidrogênio. Este modelo inclui a adsorção competitiva do CO, que é industrialmente utilizado como um coadjuvante no controle da seletividade da reação.

A atividade do catalisador ao longo do reator não é homogênea. A desativação ocorre ao longo do tempo como uma consequência da quantidade total de material reagido em um determinado local do leito. Portanto ela se dá com mais intensidade na entrada do reator. Para representar este comportamento foram introduzidas duas funções heurísticas, cada qual baseada em três parâmetros e representando um perfil de atividade para cada reação considerada.

Outra consequência da desativação do catalisador é que as características do processo se modificam ao longo do tempo. Em vista disto, foi proposta uma estratégia de adaptação em que se considera o regime de operação estacionário, sendo o modelo periodicamente ajustado a dados correspondentes a um horizonte de tempo de dois dias de operação. Esta estratégia também permite a adaptação dos modelos cinéticos ao catalisador particular em uso na planta.

As medidas que são ajustadas são o perfil de temperatura ao longo do reator e as composições em hidrogênio e acetileno na saída. Os dados de operação provenientes da planta sofrem de dois grandes males: a falta de informação experimental (a operação tem que obedecer aos requisitos de produção e não a um planejamento rigoroso) e a existência de tendências nas medidas (descalibração de medidores). Para se fazer frente a tal situação foi utilizado um programa que emprega um procedimento fundamentado no método dos componentes principais (Vajda et al., 1985), através do qual se realiza uma análise da parametrização do modelo em relação à qualidade dos dados experimentais, balanceando o ajuste segundo este critério. Também foram consideradas correções nas medidas de variáveis independentes que permitem levar em conta eventuais tendências.

Os parâmetros estimados são coerentes com os valores apresentados na literatura para um catalisador similar. A função empírica utilizada para representar o perfil de atividade do catalisador ao longo do reator consegue representar qualitativamente a desativação do leito. O modelo permite fazer previsões da resposta estacionária do sistema a curto prazo.

Bibliografia:

BOS, A. N. R. "et alii" - Behavior of an Adiabatic Packed Bed. Part 2: Modelling. *Chem Eng. Comm.*, 121, 55 - 80, (1993).

VAJDA S., VALKO P., TURANYI, Principal Component Analysis of Kinetic Models, *Int. J. Chem. Kinet.*, 17, 55-81 (1985)

¹COPENE Petroquímica do Nordeste S.A.

²EQ/EPUSP

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Pesquisa e Desenvolvimento de um Novo Catalisador para a Fabricação de Polialcoois por Hidrogenação sob Pressão de Açúcares ou Xarope de Amido Hidrolisado

Evandro B. Pereira e Liliane S. Batista¹
Adélia B. S. Leão²; Martin Schmal^{1,3}

INTRODUÇÃO

O principal objetivo deste projeto é a pesquisa e desenvolvimento de um novo catalisador para a fabricação de polialcoois por hidrogenação sob pressão de açúcares ou xaropes de amido hidrolisados, visando a seletividade no processo de hidrogenação, a estabilidade do catalisador e os parâmetros de projeto do catalisador, bem como os parâmetros cinéticos da reação.

EXPERIMENTAL

Inicialmente foi montada a unidade de teste catalítico, constituída por um reator Parr de 450 ml, para a avaliação dos catalisadores comerciais e preparados e foram realizados vários testes catalíticos visando-se a otimização das condições experimentais. As condições experimentais iniciais foram fornecidas pela GETEC e foram tomadas como base para a comparação dos resultados obtidos com os diferentes catalisadores. Utiliza-se um procedimento especial para a alimentação da pressão e aumento da temperatura até a temperatura de reação. Esta etapa já se encontra totalmente otimizada.

Uma outra etapa que está em andamento é a caracterização¹ do catalisador GETEC, catalisador padrão, que será tomado como base para o desenvolvimento dos diferentes catalisadores promovidos (Fe, Cr, Ti, Co, Mo, etc...)².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários testes catalíticos foram realizados com o hidrolisado de sacarose deionizado (sacarose, glicose e frutose) nas seguintes condições experimentais: 40 atm, 1800 RPM e 140 °C. Os resultados experimentais mostraram alta seletividade para sorbitol e manitol, principais produtos reacionais. O mesmo teste foi realizado com o catalisador pré-reduzido, mantendo-se elevados os valores de seletividade para os produtos.

Os resultados de BET mostraram que tanto a liga Ni-Al quanto o catalisador comercial GETEC apresentaram uma baixa superfície específica, da ordem de 1,15 e 3,48 m²/g respectivamente.

Análises de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas com a liga níquel-alumínio e com o catalisador níquel-raney. A liga níquel-alumínio não apresentou redutibilidade na faixa de temperatura estudada, não apresentando nenhum pico de consumo de hidrogênio. Já a figura 1, apresenta o perfil de redução obtido com o catalisador níquel-raney. Observa-se uma temperatura máxima de redução em torno de 210°C

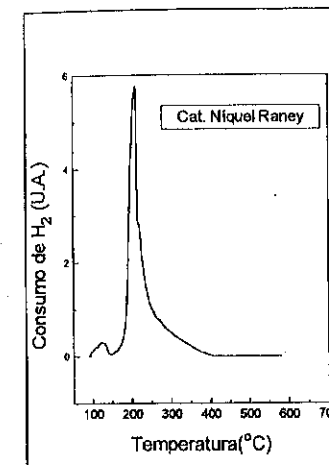


Figura 1 - Redução à Temperatura Programada do Catalisador Níquel-Raney

Os catalisadores promovidos que apresentarem comportamento semelhante ou melhor que o catalisador comercial da GETEC quanto a atividade, seletividade e formação de sub-produtos serão patenteados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Moroz E.M., Mikhailenko S.D., Dzhunusov A.K. and Fasman A.B. "X-Ray-Diffraction Study of Raney-Nickel Catalyst Structure", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 43 (1991), p. 63-66.
- Gallezot, P., Cerino, P.J., Blanc, B., Fleche, G. and Fuertes, P., "Glucose Hydrogenation on Promoted Raney-Nickel Catalysts", *J. Cat.*, 146, 1994, p. 93-102.

¹NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

²GETEC

³EQ/UFRJ

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
Caracterização de Catalisadores Automotivos Exaustos por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS Acoplado

Arnaldo Alcover Neto e Reinner Neumann, Ronaldo L. C. dos Santos e Fatima M. Z. Zotin¹
Gilson Bortolon e Sérgio A. M. Fontes²; Lucia G. Appel³

Resumo

O envelhecimento ou desativação é um fenômeno inerente a todos os catalisadores utilizados em processos químicos. No caso dos catalisadores automotivos, a queda de atividade pode estar associada a diversos fenômenos, onde destacam-se a desativação térmica e química.

A desativação química é resultante da adsorção ou reação de elementos químicos, nocivos aos sítios catalíticos, causando perda de atividade temporária ou permanente. Seu alto grau de complexidade deve-se à introdução, na corrente dos gases de exaustão, de diversos elementos originários das mais variadas fontes. Os venenos potenciais são, em geral, derivados de constituintes do combustível, aditivos de óleo lubrificante e, ainda, resíduo dos materiais de construção dos sistemas. Dentre os principais elementos químicos contaminantes do catalisador automotivo, citam-se o enxofre (S), o fósforo (P) e o chumbo (Pb).

Diante disso, o objetivo deste trabalho é avaliar a potencialidade da técnica de microscopia eletrônica de varredura com microanálise por dispersão de energia (EDS) na caracterização de catalisadores automotivos exaustos, nos aspectos referentes à desativação química.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Leica S440 com EDS Oxford L300 acoplado. Adotou-se basicamente dois tipos de procedimento: observação e análise direta utilizando amostras preparadas por recobrimento com carbono ou ouro, e mapeamento de íons associado à observação da morfologia utilizando amostras fixadas em resina acrílica, polidas e recobertas com carbono. Foi utilizado um catalisador automotivo comercial, o qual foi submetido a um teste de envelhecimento em dinamômetro por 300 horas.

As análises foram realizadas em posições radial e axial do catalisador, e indicaram a presença de dois grupos principais de elementos: **Ce, Al, Pd, Mg, Zr, Ni e Si**, e **Ca, Zn, P, Na, Ti, Pb e Fe**. O primeiro conjunto refere-se aos constituintes do catalisador, e o segundo grupo a contaminantes oriundos do sistema. Verificou-se que a ocorrência do segundo grupo diminuiu sensivelmente à medida que os pontos estudados deslocavam-se na direção da saída dos gases.

Através da técnica de mapeamento de íons das amostras, verificou-se a presença de três camadas de composição e morfologia diferenciadas. A mais externa, composta predominantemente por **P, Zn e Ca**, corresponde basicamente a uma camada de contaminantes. Na camada mais interna observou-se a presença de **Mg, Si e Al**, os quais são elementos característicos da estrutura da cordierita, cerâmica que é utilizada como suporte nos catalisadores automotivos. Finalmente, a camada intermediária é composta de duas regiões, uma visualizada mais clara em detector de elétrons retro-espalhados do MEV, cuja análise indica a forte presença de **Ce, Ni e P**, e uma mais escura onde se tem a presença predominante de **Al e P**. Esta camada deve ser associada à região catalítica (*wash coat*). Os dados também sugerem uma certa migração do fósforo da camada de contaminantes para o interior da região catalítica. A contaminação por fósforo pode ocasionar a transformação de elementos ativos, tais como o óxido de cério, em compostos inativos. Essa observação deverá ser confirmada posteriormente através de outras técnicas de caracterização.

Assim, os resultados indicaram que este catalisador sofreu importante contaminação por óleo lubrificante, que é o agente precursor dos elementos P, Zn, Ca [1]. Foi possível verificar que estes elementos bloqueiam o acesso à superfície do catalisador através da formação de uma camada sobreposta à superfície catalítica. Tendo em vista a complexidade inerente aos catalisadores automotivos exaustos, a microscopia eletrônica de varredura com EDS se revelou uma técnica eficaz na determinação das causas da desativação destes sistemas.

[1]-Liu, R., D.; Park, J. S, Applied Catalysis b: Environmental, 2, 49, 1993.

¹CETEM/CNPq ²CENPES/PETROBRAS ³INT/MCT

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Estudo de Efeitos de Transporte na Reação de Síntese de ETBE em Fase Líquida

E. S. Nóbrega¹
J. F. Padilha²
J. G. A. Pacheco³
E. B. Quadro²
O. L. Alsina¹

Palavras Chaves: ETBE; Macrocinética; Efeitos de Transportes

Resumo

Éteres terciários podem ser utilizados como aditivo da gasolina comercial para melhorar o desempenho na combustão, em substituição aos compostos de chumbo. O MTBE (Éter Metil Terc-Butílico), produzido do isobuteno e metanol, vem sendo amplamente utilizado com esta finalidade há vários anos em alguns países, mas têm sido cogitada sua substituição pelo ETBE (Éter Etil Terc-Butílico), produzido do isobuteno e etanol. Este último apresenta melhor rendimento comparado ao MTBE, tornando a combustão mais completa e minimizando a emissão de poluentes, além de utilizar como matéria prima um álcool proveniente de fonte renovável.

Este trabalho apresenta resultados de uma avaliação de efeitos de transportes de massa interno à partícula, a modelagem destes efeitos podem ser usados juntamente com estudos e modelagem cinética da síntese para aplicação em cálculo de reatores.

Foi estudada a influência da concentração do etanol e do diâmetro da partícula de catalisador na taxa de formação inicial do ETBE para relações molares etanol/isobuteno abaixo de 1, que se aproxima das condições viáveis industrialmente.

Os experimentos foram feitos em batelada a 60°C num reator de 1 litro, com controle de temperatura e pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida (18 a 25 Kgf/cm²) e as análises feitas por um cromatógrafo em linha ao reator. Todos os experimentos foram realizados afastados da condição de equilíbrio, e com agitação suficiente para minimizar a resistência de transporte de massa externa à partícula.

Os resultados mostraram que em certas faixa de condições de reação, com a diminuição da concentração de etanol ocorre um aumento da taxa de formação de ETBE, e que há um efeito inverso com a diminuição do tamanho da partícula. Existe uma região crítica de concentração de etanol na qual há um aumento significativo da taxa de formação de ETBE. Esta região coincide com a formação do produto indesejado diisobuteno. Este aumento da taxa de reação pode ser justificado por uma provável mudança de mecanismo da reação.

As aplicações industriais deste estudo esta na possibilidade de modelar o reator para verificar a viabilidade técnica e econômica da utilização de um reator industrial já existente de síntese de MTBE para realizar a síntese de ETBE.

Referências

- Ancillotti, F, Mauri, M. e Pescarollo, J. Catal. 46, 46-57, 1976.
- Rehfinger, H. E Hoffmann U. Chemical Engineering Science, 45, 1605-1617, 1990.
- Rehfinger, H. E Hoffmann U. Chemical Engineering Science 45, 1619-1626, 1990.
- Sundmacher, K. E Hoffmann U. Chemical Eng. Science 47, 2733-2738, 1992.

¹DEQ/UFPB II

²COPENE Petroquímica do Nordeste S. A.

³DEQ/UFBA

Resumo

Neste trabalho serão apresentados resultados de pesquisa em catálise realizada pelos usuários do Laboratório Regional Sul de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, LABEPR. A estratégia de pesquisa envolve a utilização, como sonda de EPR, dos íons paramagnéticos, VO^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} , normalmente já preexistentes nos materiais. Sempre que necessário para o entendimento das conclusões, foram usados resultados do laboratório, ou da literatura, de aplicação de espectroscopia de EPR em outras áreas da pesquisa.

Introdução à Ressonância Paramagnética Eletrônica

Nesta parte do trabalho serão abordadas a introdução à teoria e alguns detalhes práticos da espectroscopia de EPR. Textos normalmente recomendados para aprofundamento na técnica estão citados na parte (a) do item "referências" no final do trabalho.

A espectroscopia de ressonância do spin eletrônico (RSE) ou ressonância paramagnética eletrônica (RPE) - electron paramagnetic resonance (EPR) - sigla que será usada neste trabalho por ser mais popular também aqui no Brasil, trata da detecção de elétrons desemparelhados em espécies químicas. É uma técnica adequada para o estudo de catalisadores e de processos de catálise porque é versátil, não invasora nem destrutiva dos materiais por ela analisados, e por fornecer informações estruturais e dinâmicas, mesmo para processos químicos ou físicos em andamento, sem afetar o processo em si.

Enquanto a espectroscopia de NMR é aplicada a átomos cujos núcleos tenham spins, $I \neq 0$, a de EPR é uma espectroscopia para espécies químicas que tenham spins eletrônicos, $S \neq 0$. Vem da mecânica quântica a equação mais fundamental da espectroscopia de EPR, $E_{ms} = g_e \beta_e B m_s$. Para átomos, íons ou moléculas com um único elétron desemparelhado ($S = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$) tem-se:

$$E_{+1/2} = + 1/2 g_e \beta_e B, \quad E_{-1/2} = - 1/2 g_e \beta_e B$$

Ao contrário da espectroscopia de NMR, e devido a carga negativa do elétron, em EPR, $E_{-1/2}$ é o estado de menor energia e $E_{+1/2}$ é o de maior energia. A condição de ressonância vem da equação, $\Delta E = (E_{+1/2} - E_{-1/2}) = h\nu = g_e \beta_e B$. A constante, $g_e = 2,0023$, é o valor- g do elétron livre, não ligado, β_e é o magneton de Bohr e B é o campo magnético aplicado sobre a amostra pelo espectrômetro de EPR. Durante o registro do espectro de EPR de onda contínua, CW-EPR, assunto deste trabalho, a frequência ν é mantida

¹DQ/UFPR

constante enquanto o campo magnético B é aplicado de forma crescente. O elétron desemparelhado normalmente faz parte de uma molécula e não interage somente com o campo magnético B aplicado pelo espectrômetro de EPR, mas com a soma deste com campos induzidos por elétrons da própria molécula. A condição de ressonância modifica-se então para, $h\nu = g_e \beta_e (1 - \sigma)B$. A equação análoga em NMR é: $h\nu = g_N \beta_N (1 - \sigma)B$. Em EPR, em vez de se trabalhar com a blindagem magnética σ , como em espectroscopia de NMR, utiliza-se um fator g da molécula, onde $g = (1 - \sigma)g_e$. Desse modo a equação de ressonância muda de, $h\nu = g_e \beta_e (1 - \sigma)B$, para, $h\nu = g \beta_e B$. Pode-se calcular o valor g de uma espécie química paramagnética utilizando-se a equação: $g = h\nu/\beta_e B$. A Fig. 1 mostra o espectro de uma espécie com um elétron desemparelhado, $S = 1/2$, num átomo de oxigênio, simulado com o programa de computador Simfonia[®], em primeira derivada, como são registrados normalmente os espectros de EPR. Como o isótopo mais abundante do oxigênio, O^{16} , não tem spin nuclear, $I = 0$, e tem abundância natural em torno de 100%, o espectro apresenta uma única linha. O valor $g = 2,006$ foi calculado utilizando-se a equação definida acima, $g = h\nu/\beta_e B$, para $\nu = 9,770 \text{ GHz}$ (banda-X), o campo magnético correspondente ao centro da linha de EPR, $B = 3480 \text{ G}$, e usando-se os valores das constantes, $h = 6,6256 \times 10^{-27} \text{ erg s}$, e $\beta_e = 9,2732 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$

$$g = (6,6256 \times 10^{-27})(9,770 \times 10^9)/(3480)(9,2732 \times 10^{-21}) = 2,006.$$

Quando o material em análise possui spin nuclear, $I \neq 0$, este poderá interagir com o spin do elétron desemparelhado. O número de linhas N do espectro passa a ser dado pela equação, $N = 2I + 1$. O espectro menor, inserido dentro da Fig. 1, apresenta uma linha mais intensa devida ao isótopo O^{16} , de abundância $\approx 100\%$, $I = 0$, e seis linhas menos intensas devidas ao isótopo O^{17} , de abundância natural 0,038%, mas com spin nuclear $I = 5/2$; ($2 \times 5/2 + 1 = 6$).

A constante de acoplamento hiperfina, A , é a medida do espaçamento entre as linhas do espectro, e depende da grandeza da interação entre os spins eletrônico e nuclear. É medida em gauss (G) por ter o seu valor tirado diretamente da abscissa do espectro onde está representado o campo magnético em gauss. As constantes A podem ser expressas também em unidades, cm^{-1} , através da relação: $A(\text{cm}^{-1}) = 4,6685 \times 10^{-5} \cdot g \cdot A(\text{G})$. Neste trabalho usaremos uma ou outra unidade de A , dependendo de como foi o seu valor publicado na literatura. No caso do isótopo O^{17} o espectro foi simulado utilizando-se $A = 10 \text{ G}$. Normalmente os espectros de EPR experimentais de O^{17} são obtidos em amostras enriquecidas neste isótopo¹.

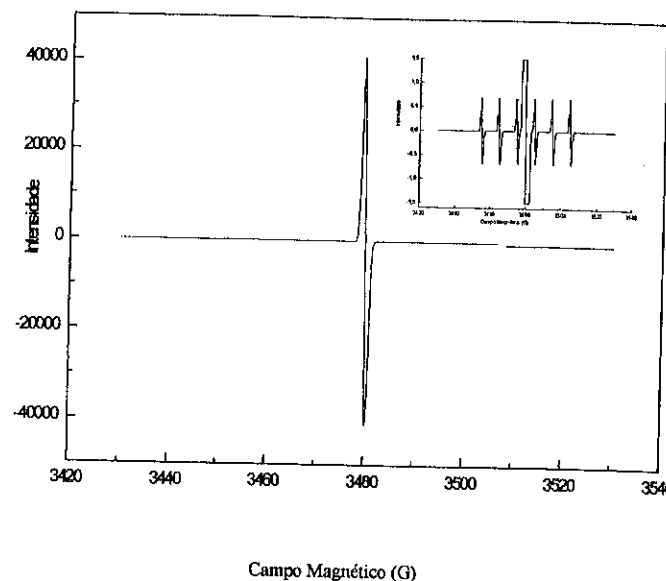


Fig. 1. Espectros simulados (programa de computador Simfonia[®]) dos isótopos do oxigênio, O^{16} , e O^{16} e O^{17} , $I = 5/2$, (tamanho menor).

Em 1988 obteve-se espectro experimental com estrutura hiperfina de O^{17} em amostra de p-benzossemiquinona não enriquecida e obtida pela redução eletroquímica *in situ* da p-benzoquinona². Os espectros de EPR foram acumulados por 20.000 varreduras em cerca de 3 horas com o auxílio de um sistema de varredura rápida, construído no próprio Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da UFRJ, e acoplado ao espectrômetro Bruker B-ER 420 pertencente aquele Laboratório. A constante de acoplamento hiperfina medida foi, $A = 9,3 \pm 0,2$ Gauss.

Em soluções onde há rotação livre das espécies paramagnéticas em velocidade maior que a correspondente a frequência de EPR, só é possível determinar-se o valor de g isotrópico, g_{iso} , e, quando as espécies químicas tiverem $I \neq 0$, A isotrópico, A_{iso} . Em amostras sólidas, ou congeladas, de espécies anisotrópicas, g e A podem ter três valores diferentes, g_x , g_y , g_z e A_x , A_y , A_z , ao longo das três direções perpendiculares entre si. Caso somente duas direções sejam indistinguíveis, $g_x = g_y \neq g_z$ e $A_x = A_y \neq A_z$, convencionou-se estabelecer uma designação em relação a direção z . Os parâmetros $g_z = g_{||}$ e $A_z = A_{||}$ são chamados de g paralelo e A paralelo, e os parâmetros $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $A_x = A_y = A_{\perp}$ são chamados de g perpendicular e A perpendicular. A_{iso} e g_{iso} podem agora ser calculados da equação: $X_{iso} = (2X_{\perp} + X_{||})/3$, onde $X = A$ ou g . Nos casos de íons ou moléculas paramagnéticas com spin total $S > 1/2$, pode-se determinar do espectro de EPR, também os parâmetros de separação de campo zero, D e E . Estes parâmetros são úteis em determinações de fugas da simetria cúbica das espécies em estudo. O parâmetro D representa a distorção axial e o parâmetro E a distorção rômica.

Embora os espectrômetros de banda X sejam os mais comuns e populares, há também espectrômetros que utilizam frequências de 1-2 GHz (banda L), 2-4 GHz (banda S), 35 GHz (banda Q) e 95 GHz (banda W). Existem também espectrômetros não comerciais que podem utilizar frequências bem mais altas. A exemplo do que ocorre com a espectroscopia de NMR, trabalhando-se em frequências mais altas melhora-se a resolução do espectro de EPR na determinação dos valores g^3 .

Uma outra diferença na utilização das várias frequências refere-se à quantidade da amostra em análise. Quanto menor a frequência das microondas de operação do espectrômetro maior o volume da cavidade onde é colocada a amostra. Em banda X as massas ótimas de amostras são de cerca de 100 mg, embora se possa analisar quantidades tão pequenas quanto alguns miligramas. A espectroscopia de EPR tem sido muito útil no estudo de catalisadores também por ser bastante sensível. A faixa de concentração dos materiais sendo analisados é determinada, de um lado pelo limite de detecção que é de cerca de 10^{12} spins/g da amostra. Isto é menor que 1 parte por bilhão (ppb) das espécies paramagnéticas dissolvidas em sólidos ou líquidos diamagnéticos. Por outro lado, interações dipolares entre as espécies paramagnéticas, que podem levar a perda de resolução nos espectros, limitam as concentrações máximas a cerca de 10^{-2} M ($\sim 10^4$ ppb).

A caracterização, e a localização, de componentes traços paramagnéticos, importantes na atividade catalítica, ou no estudo da estrutura do catalisador, compõem os trabalhos mais importantes de EPR em catálise.

Durante o registro do espectro a população do estado excitado, n^+ , aumenta e a do estado fundamental, n^- , diminui. O equilíbrio é restabelecido pela transferência da energia absorvida das microondas para as vizinhanças. Este processo é conhecido como relaxação spin-rede e o seu tempo de duração é representado por T_1 . Pode haver relaxação também pela transferência de energia de um spin para outro, que é conhecida como relaxação spin-spin com o tempo do processo T_2 . Caso os tempos de relaxação, e/ou a potência das microondas, sejam grandes, a população do estado excitado, n^+ , pode aumentar muito em relação a do estado fundamental, n^- . Diz-se que o sinal satura, cai de intensidade. Pela função de Boltzman a razão entre as populações relativas dos dois níveis de energia no equilíbrio é dada por,

$$n^+/n^- = \exp(-h\nu/kT) = \exp(-g \beta B/kT) = 1 - h\nu/kT = 1 - g \beta B/kT$$

Em certos materiais, para que o sinal continue com a mesma intensidade, deve-se usar potências menores das microondas, ou registrar o espectro em frequências maiores (bandas Q ou W) e/ou em temperaturas de nitrogênio ou de hélio líquidos. Estes problemas são comuns com íons de metais de transição, e normalmente, por isso, no estudo de catalisadores.

Análoga a FTNMR, já existe a EPR pulsada ou FTEPR, onde o material em análise é submetido a um campo magnético constante e os elétrons são excitados por pulsos de energia de microondas. A EPR pulsada está tomando vulto como técnica de estudo em diversas áreas da pesquisa. Amostras de ácidos húmicos de origens semelhantes, exceto quanto ao nível de poluição ao qual foram submetidas, apresentaram por EPR pulsada menores tempos de relaxação spin-rede, T_1 , para as amostras de ambientes poluídos, sugerindo que as alterações geradas pela poluição modificam a vizinhança dos radicais livres e consequentemente seus acoplamentos com a rede⁴. Kevan

e colaboradores (1992)⁵ tem estudado, por EPR pulsada, argilas usadas como catalisadores, ou suporte de catalisadores.

Nas Fig. 2 e 3 estão os espectros mais comuns dos íons metálicos. VO^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} .

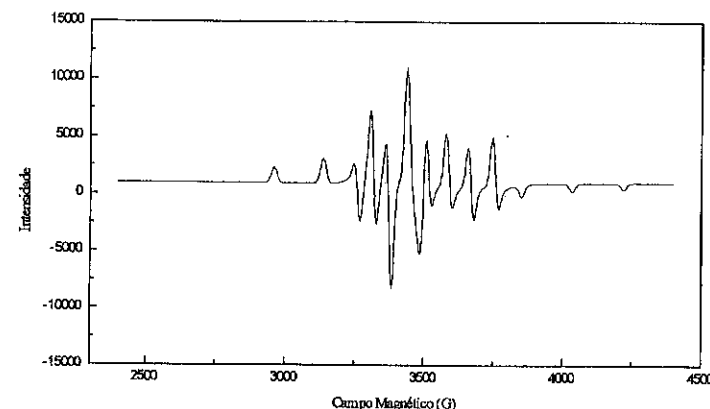


Fig. 2. Espectro de EPR (pó) simulado do íon VO^{2+} , em simetria axial, C_{4v} .

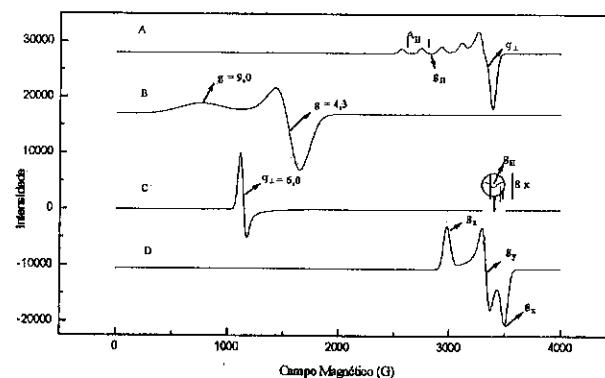


Fig. 3 Espectros de EPR (pó) simulados, dos íons: A) Cu^{2+} em simetria axial; B) Fe^{3+} de spin alto em estruturas tetraédrica, ou octaédrica, com distorção rômica; C) Fe^{3+} de spin alto em simetria axial; D) Fe^{3+} de spin baixo.

Conforme citado, usaremos neste trabalho estes íons paramagnéticos como exemplos de sondas de EPR.

EPR do Íon VO^{2+} em Catalisadores

O isótopo mais abundante do vanádio, V^{51} , tem spin nuclear, $I = 7/2$, e, em consequência, o espectro de EPR do íon vanádio, VO^{2+} , de estrutura, $3d^1$, $S = 1/2$, em solução apresenta 8 linhas. Normalmente os complexos, VOL_3 , são axiais e, no estado sólido, apresentam espectros com 16 linhas; 8 paralelas e 8 perpendiculares. Nos espectros de pós (soluções congeladas, materiais mal cristalizados, ou materiais não cristalinos) não se distingue as 16 linhas porque algumas delas estão superpostas, principalmente na parte central do espectro (Fig. 2). Melhora-se a visualização das 16 linhas registrando-se separadamente os espectros paralelo e perpendicular. Isto só é possível quando se trabalha com amostras sob a forma de monocristais ou semi-orientadas^{6,7}. O íon VO^{2+} se associa facilmente a sedimentos orgânicos através de grupos ligantes que tenham o nitrogênio ou o oxigênio como átomos doadores^{8,9}. Devido a presença de radicais livres bastante estáveis na matéria orgânica sedimentar^{10,11}, normalmente aparece também uma linha estreita na região de $g = 2,00$ superposta aos espectros dos metais de transição, nesta região do espectro. Os efeitos provocados pelo vanádio existente em petróleo como contaminante de catalisadores de craqueamento são representados basicamente pelas perdas da atividade e da seletividade catalíticas. Óleos residuais podem conter concentrações relativamente altas de vanádio sob a forma de complexos do íon VO^{2+} com grupos ligantes contendo oxigênio e/ou nitrogênio. Para conhecer detalhes da interação de compostos de vanádio existentes nos óleos a serem craqueados com catalisadores zeolíticos estudou-se, por espectroscopia de EPR, catalisador zeolítico usado e regenerado, do craqueamento de frações de petróleo em refinaria da Petrobras¹². A amostra do catalisador usado tinha 3600 ppm de vanádio e 5400 ppm de ferro. O espectro de EPR desta amostra apresentou linhas de VO^{2+} pouco intensas indicando que a maior parte do vanádio estava sob forma diamagnética, possivelmente $\text{V(V)}(3d^0)$. Aliquota de cerca de 1,0 g da amostra foi submetida a redução com solução aquosa de hidrazina para deslocar o equilíbrio, $\text{V(V)}(d^0) \leftrightarrow \text{V(IV)}(d^1)$, no sentido do V(IV) , e assim melhorar a relação sinal/ruído do espectro de EPR, o que realmente ocorreu. As linhas do novo espectro coincidiam com as linhas pouco intensas do espectro da amostra antes da redução por hidrazina. Os valores dos parâmetros determinados foram: $g_{||} = 1,933$; $g_{\perp} = 1,974$; $A_{||} = 205 \text{ G}$; $A_{\perp} = 70 \text{ G}$; $\langle g \rangle = 1,960$ e $\langle A \rangle = 115 \text{ G}$. Pelo método da correlação linear existente entre os parâmetros isotrópicos para complexos de vanádio¹³, foram caracterizados simetria C_{4v} e ligantes oxigenados, VO(O)_3 , no catalisador estudado. Os parâmetros anisotrópicos para a espécie de vanádio contaminante do catalisador usado e regenerado coincidiram, dentro dos erros experimentais, com os valores determinados para espécies $[\text{V(O)}(\text{OH})_2]^{2+}$ inserida dentro da rede cristalina do sal de Tutton, $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴. Dada a relativa facilidade da redução com hidrazina do composto oxidado de vanádio, V(V) , no catalisador regenerado estudado, este poderá ser o íon $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, oriundo da ação do ácido vanádico sobre a estrutura do catalisador. O ácido vanádico, VO(OH)_3 ou H_3VO_4 , é apontado como possível agente de ataque a estrutura da zeólita que compõe o catalisador¹⁵.

Atualmente estuda-se com mais detalhes a interação do vanádio com os catalisadores zeolíticos utilizando-se amostras de equilíbrio do próprio processo catalítico, e amostras simuladas no laboratório¹⁶. A Fig. 4 apresenta espectros de EPR, a 7 K, de amostras do catalisador Petrobras VIS417, de equilíbrio durante o processo de

craqueamento, e simuladas no laboratório pelos métodos da desativação cíclica¹⁷ e de Mitchel¹⁸. Observa-se pelos espectros de EPR que, quanto as posições das linhas a desativação cíclica simula o catalisador de equilíbrio melhor que o método Mitchel. Há diferenças no espectro, no entanto, porque o catalisador de equilíbrio apresenta uma linha larga por baixo do espectro mais resolvido. O catalisador desativado pelo método de Mitchel, além de não apresentar a linha larga, mostra ainda espectros característicos de grupos VO^{2+} superpostos.

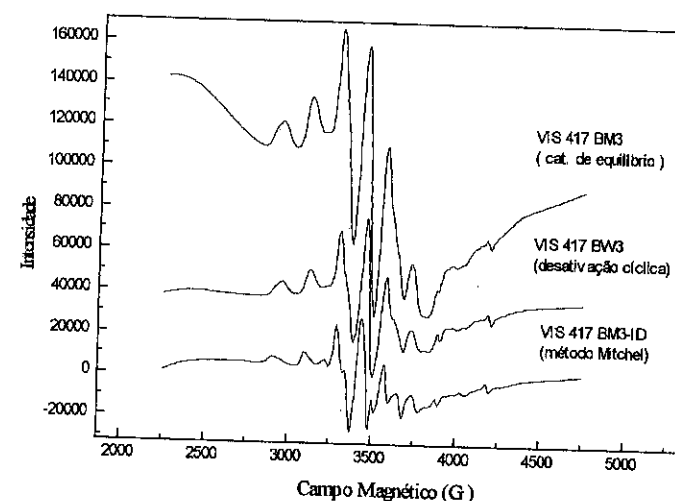


Fig. 4. Espectros de VO^{2+} (7K) em catalisador Petrobras/VIS417. Ver texto.

EPR de íon Fe^{3+} em Catalisadores

O ferro é o quarto mais abundante de todos os elementos e o primeiro mais abundante dos elementos de transição da crosta terrestre. Em consequência é encontrado em diversos constituintes envolvidos em sistemas catalíticos como argilas, matéria orgânica ambiental e em sedimentos orgânicos e inorgânicos em geral. O íon Fe^{3+} tem estrutura $3d^5$, $S = 5/2$, e existe em diferentes estados de energia observáveis por EPR (Fig. 3). Na Fig. 5 está apresentado o espectro de EPR de uma mistura de argilas de solo, onde o componente principal é a caulinita.

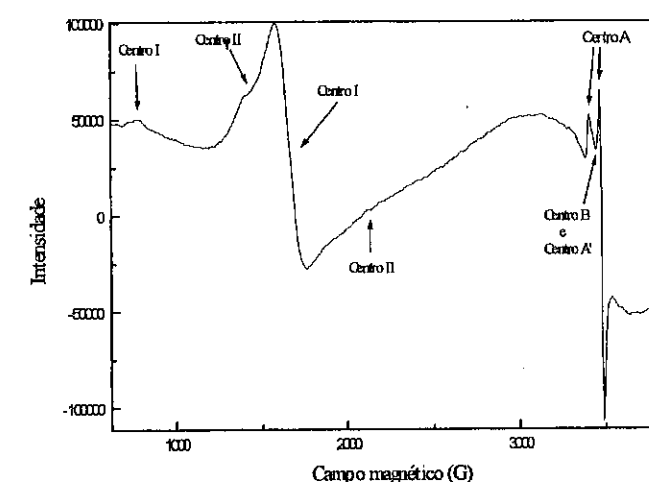


Fig. 5. Espectro de EPR de mistura de argilas de solo.

A linha larga ($\Delta B \approx 600$ G) em $g \approx 2$ (3000-3600 G), é a mais intensa do espectro. A linha de maior altura na primeira derivada indica apenas a de maior inclinação na absorção, não a de maior intensidade. Constitui erro comum entre os iniciantes em EPR pensar que uma linha estreita e muito alta é mais intensa que uma outra linha larga e não tão alta¹⁹. Bórdiga e colaboradores (1996)²⁰ estudaram Fe-silicatos por EPR e atribuíram esta linha larga a íons férricos em interações magnéticas mútuas, que poderiam pertencer a pequenos agregados Fe-O de fora da estrutura ou a pequenas partículas de óxido férrico exibindo comportamento superparamagnético, ou mesmo ferromagnético, nos canais da zeólita. Outras linhas comuns às amostras de argilas são, duas linhas centradas uma em $g = 4,3$ e outra a $g = 9,0$ (centro I)(Fig.5), atribuídas a íons Fe^{3+} em sítio onde a relação entre os parâmetros E e D apresenta distorção rômica máxima, $\lambda = E/D = 1/3$. Outras duas linhas quase sempre presentes nestes espectros são as com $g = 3,3$ e $g \approx 5$ (centro II)(Fig.5), que podem ser atribuídas a Fe^{3+} em sítio com maior simetria, $\lambda = 1/4$, com a distorção rômica tendendo para axial²¹. As caulinitas apresentam ainda outros centros paramagnéticos²² denominados A, A' e B (Fig. 5). O centro A é caracterizado por um duplete de linhas com simetria axial, $g_{||} = 2.0531$ e $g_{\perp} = 2.0088$, oriundo, provavelmente, da deficiência de um elétron localizada em um átomo de oxigênio apical, ligado a Si (Si-O), e orientado perpendicularmente ao plano ab . O centro A' possui também simetria axial com $g_{||} = 2.039$ e $g_{\perp} \approx 2.009$. Este sinal é atribuído a uma segunda deficiência de elétron em sítio Si-O, porém agora com orientação paralela ao plano ab . O centro B corresponde a um multiplete de linhas na região de $g = 2$, com constante de acoplamento superhiperfina, $A = 7$ G. Indica a presença de radical livre em átomo de oxigênio ligado a dois átomos de

alumínio (Al^{27} , spin nuclear $I = 5/2$) adjacentes e em simetria octaédrica ($Al_{VI}-O-Al_{VI}$). A presença do centro A sugere a exposição da argila a alguma fonte de radiação natural durante o período de formação destes minerais, possivelmente urânio e/ou tório, especialmente pela grande capacidade dos géis férlicos em absorver U ou outros radionuclídeos, mesmo em baixas concentrações. O centro A' só ocorre, em quantidades apreciáveis, em caulinitas coexistindo ainda com minerais de U. Os catalisadores zeolíticos apresentam espectros de EPR análogos ao da Fig. 5. Nos catalisadores usados em craqueamento catalítico a linha em $g \approx 2$ alarga ($\Delta B \approx 1200$ G), não aparecem as linhas correspondentes aos centros II, A, A' e B, e aumentam a relação $Fe(II)/Fe(III)$ e os teores de vanádio V(IV) e V(V), com o V(IV) apresentando espectro de EPR de espécies $VO(O)_2$ com simetria C_{4v} ^{12,23}.

O campo da pesquisa de nanocompósitos tem atraído recentemente considerável atenção. O interesse em sistemas Fe-Mo-S está relacionado a importância da fixação biológica do nitrogênio catalisada pela nitrogenase, componente da MoFe-proteína, contendo um único "cluster" Fe-Mo-S que se acredita seja o sítio de redução do N_2 . Em trabalho recente²⁴ desenvolveu-se um novo método de síntese do sistema Fe-Mo-S encapsulando-se *meso*-tetrametilpiridilporfirina de ferro(III), por *exfoliação*, entre camadas de MoS_2 . A espectroscopia de EPR foi fundamental para se determinar a estrutura da ferro-porfirina encapsulada. O espectro, obtido pela soma de 100 varreduras, de cerca de 2 mg de amostra, apresentou a linha de Fe^{3+} axial, $g_{\parallel} = 6$, indicando assim que a ferro-porfirina fora acomodada entre as placas de MoS_2 sem sofrer distorção.

EPR do íon Cu^{2+} em Catalisadores

O íon Cu^{2+} possui estrutura eletrônica $3d^9$, $S = 1/2$, e spin nuclear, $I = 3/2$, apresentando, em estado sólido espectros anisotrópicos (Fig. 3). A exemplo do que acontece com o íon vanádio, os íons de cobre divalente também apresentam diferenças de valores entre os parâmetros de EPR quando os grupos ligantes mudam do oxigênio para o nitrogênio como átomos doadores. Ocorre que com o íon Cu^{2+} essas diferenças são mais evidentes. Fungos melanogênicos e actinomicetos têm importantes participações na formação da matéria orgânica de solos^{25,26}. Em trabalho submetido recentemente para publicação²⁷ demonstra-se por dados de EPR que, ao contrário do que se imaginava, as estruturas de porfirinas existentes na matéria orgânica do solo não são somente derivadas de clorofilas das plantas que dão origem a essa matéria orgânica, mas que podem ser também sintetizadas por microorganismos do solo, principalmente actinomicetos. Isto foi possível ver claramente através dos espectros de EPR de Cu^{2+} em melaninas sintetizadas por estes microorganismos. Foram estudadas as melaninas dos actinomicetos, *Streptomyces misakiensis* (39S), *Streptomyces misakiensis* (39C), *Streptomyces sp* (99S), *Amycolatopsis orientalis* (106S), *Amycolatopsis orientalis* (92C), *Streptomyces sp* (104S), *S. viridochromogenes*, ATCC 14920 (AS). As letras S, ou C, que acompanham os números de cada melanina referem-se a, solução ou célula, respectivamente. A constante A_{\parallel} dos espectros do íon Cu^{2+} está relacionada a força do campo ligante ao qual este íon está submetido. Para valores de A_{\parallel} baixos ($157-174$ $cm^{-1} \cdot 10^{-4}$) o íon Cu^{2+} está ligado a campos ligantes fracos (grupos ligantes com oxigênios como átomos doadores) enquanto que quando o valor de A_{\parallel} é maior que 200 $cm^{-1} \cdot 10^{-4}$, o íon Cu^{2+} está ligado a campos fortes (ligantes com nitrogênios como átomos doadores). Dos espectros de EPR obtidos resulta que: a) nas melaninas 92C, 104S,

106C, 106S e 39S, os íons Cu^{2+} estão ligados a grupos ligantes oxigenados; b) na melanina 99S, o Cu^{2+} está ligado a grupos nitrogenados e; c) nas melaninas 39C e AS os íons Cu^{2+} estão ligados a grupos ligantes oxigenados e também a grupos ligantes nitrogenados. Os espectros de EPR também diferem na região de 3200-3600 G, onde aparece o espectro perpendicular dos íons Cu^{2+} . Multipletos de linhas espaçadas de 16 $cm^{-1} \cdot 10^{-4}$ presente nas amostras 39C, 99S e AS (Fig. 6) indicam interações super-hiperfinas do elétron desemparelhado do cobre com quatro átomos de N^{14} , $I = 1$, magneticamente equivalentes. Este tipo de espectro é atribuído a complexos cobre-porfirina²⁸.

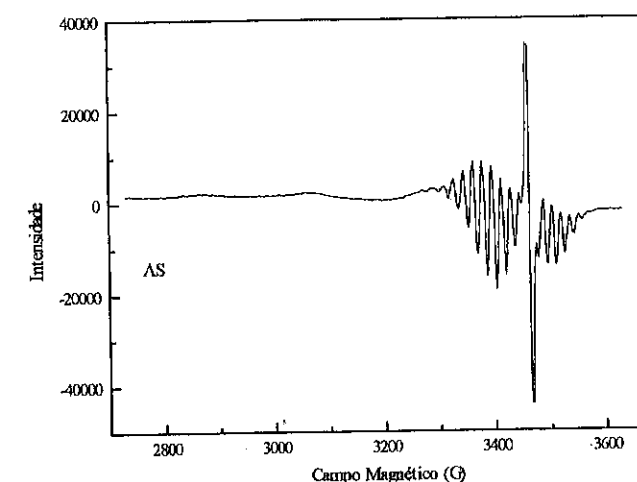


Fig. 6. Espectro de EPR de Cu-porfirina em amostra de melanina ATCC 14920 (AS). Ver texto.

Silica gel, argilas e zeólitas tem sido estudadas como matrizes para imobilização de metalo-porfirinas que atuem como catalisadores biomiméticos por causa das suas estabilidades à reações de degradação oxidativa e à temperaturas. A estrutura zeolítica, em particular, poderá ser um interessante ambiente seletivo na aproximação dos substratos aos centros ativos do complexo metálico presente na matriz da zeólita, onde ocorrerá a oxidação catalítica seletiva. Nakagaky e colaboradores²⁹ prepararam tetrafenilporfirina (TPP) em presença de zeólita NaY impregnada com íons Cu^{2+} e em ácido propiônico cobre. A zeólita NaY foi gentilmente cedida pelo CENPES/Petrobras. A CuTPP obtida na solução da reação foi caracterizada por espectroscopias de EPR e de UV-Vis depois de algumas horas de reação, sugerindo que na presença da zeólita, a síntese desta porfirina é bastante eficiente. O espectro de EPR desta solução congelada (77K) apresentou o parâmetro característicos de Cu-porfirinas, $g_{\parallel} = 2,19$, $g_{\perp} = 2,06$, $A_{\parallel} = 201$ G, e $A_{\perp} = 18$ G. O complexo sintetizado na superfície da zeólita foi removido por

exaustiva extração em soxhlet com diclorometano, e a zeólita resultante com CuTPP nos seus canais foi também submetida a análise por EPR a 77 K. Os parâmetros determinados foram, $g_{\parallel} = 2,46$, $g_{\perp} = 2,06$, $A_{\parallel} = 132$ G. Dos valores de A_{\parallel} menor e g_{\parallel} maior e da baixa resolução de A_N obtidos para o complexo de cobre intrazeolítico, comparados com os da CuTPP em solução, concluiu-se que estas diferenças podem ser consequência da necessária distorção das moléculas da CuTPP para sua acomodação dentro dos canais da zeólita.

(CNPq, FINEP/PADCT, CENPES/PETROBRAS, UFPR).

Referências.

a) Textos básicos.

- 1) J.A. Weil, J.R. Bolton and J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley, N.Y., 1994.
- 2) W. Weltner, Jr., *Magnetic Atoms and Molecules*, Dover Publications, Inc., N.Y., 1983.
- 3) J.A. Pedersen, *CRC Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1985.
- 4) A. Abragan and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, Inc., N.Y., 1970.
- 5) T.F. Yen, *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*, Proc. of the Symposium on ESR of metal chelates at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, held in Cleveland, Ohio, March 4-8, 1968, Plenum Press, N.Y., 1969.
- 6) A.J. Hoff, *Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 7) J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

b) Referências citadas.

1. W. M. Gulik, Jr., and D.H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, **88**, 4119.
2. N.V. Vugman, J.A. Coelho Neto, and A.S. Mangrich, in *Proceedings of the 10 Ampere Summer School and Symposium - Magnetic Resonance and Relaxation - New Fields and Techniques*, **1988**, p. 75.
3. B. Cage, A.K. Hassan, L. Pardi, J. Krzystek, L.C. Brunel and N.S. Dalal, *J. Mag. Reson.*, **1997**, **124**, 495.
4. N.V. Vugman, J.A. Coelho Neto, L. Silva e A.S. Mangrich, *XIX Encontro Nacional da Matéria Condensada*, Águas de Lindóia, SP, 1996, 581.
5. J.M. Comets, V. Luca, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1992**, **96**, 2645.
6. L.F. S. Viana and A.S. Managrich, *Bull. Mag. Reson.*, **1987**, **8**, 211.
7. A.S. Mangrich, L.F.S. Viana, R.R. Sobral and N.V. Vugman, *Chem. Phys.*, **1990**, **146**, 257.
8. A.S. Mangrich and N.V. Vugman, *Sc. Total Environ.*, **1988**, **75**, 235.
9. A.S. Mangrich and N.V. Vugman, *Fuel*, **1990**, **69**, 925.
10. J.J.F. Souza, A.S. Mangrich, and N.V. Vugman, *Bull. of Mag. Reson.*, **1983**, **5(3/4)**, 246.
11. J.J.F. Souza, N.V. Vugman, and A.S. Mangrich, *Chem. Geol.*, **1987**, **63**, 17.

12. I.G., Ferro Jr., A.S., Mangrich, e N.V., Vugman, em *Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1987, p. 184.
13. B.A. Goodman and J.B. Raynor, *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1970**, **13**, p. 135.
14. L.J. Boucher et al., em *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*, ed. T. F. Yen, Plenum Press, New York, 1969, p. 111.
15. R.F. Wormsbecher, A.W. Peters, and J.M. Maselli, *J. Cat.*, **1986**, **100**, 1030.
16. R. Gianonni, *Tese de Doutorado*, DQ/UFPR e IF/UFRJ (em conclusão), 1997.
17. B.R. Mitchel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, **19**, 209.
18. P. O'Connor, E. Prevooned, and H.N. Wijngardts, *Proceedings of the Symposium on Advances in FCC Conversion Catalysts, in 211 National Meeting of ACS*, LA, 1996, 428.
19. B.R. McGarvey, "Notas de Aulas", LABEPR/DQ/UFPR, 1997.
20. S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Gianello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, and G. Vlaie, *J. Catal.*, **1996**, **158**, 486.
21. R. Aasa, *J. Chem. Phys.*, **1970**, **52**, 3919.
22. B.A. Goodman, and P.L. Hall, *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, in Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, 1 ed. Edited by M.J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994, 173.
23. A.S. Mangrich, LABEPR, (resultados não publicados), 1997.
24. S. Nakagaki, A.S., Mangrich, and F. Wypych, *Inorg. Chim. Acta.*, **1997**, **254**, 213.
25. S.P., Faria, L.F. Linhares, A.S. Mangrich, and J.P. Martin, *Biol. Fert. Soil*, **1990**, **110**, 72.
26. R.C. Gomes, A.S. Mangrich, R.R.R. Coelho, and L.F. Linhares, *Biol. Fert. Soil*, **1996**, **21**, 84.
27. A.S. Mangrich, A.W. Lermen, E.J. Santos, R.C. Gomes, R.R.R. Coelho, L.F. Linhares, and N. Senesi, *Biol. Fert. Soil*, **1997**, (submetido para publicação).
28. N. Senesi, *Adv. Soil Sc.*, **1990**, **14**, 77.
29. S. Nakagaki, A.S. Mangrich, C.R. Xavier, and A.M. Machado, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, **59(2/3)**, 502.

Abstract

The preparation of supported metal catalysts by the sol-gel method will be reviewed. In particular, the preparation of thermally resistant supported metals in which particle size and pore diameter have been matched will be discussed with an emphasis on the effect of such preparative variables as pH, water/alcoxide ratio and the influence of metal and alcoxide precursors.

Applications of these novel materials will be presented with emphasis on their catalytic properties and their potential as coatings for ceramic membranes. In particular, the selection of binders that resist cracking during the decomposition of the organic layer will be discussed.

Introduction

Supported metal catalysts currently in use in applications such as automotive exhaust emission control, petroleum reforming and NO_x conversion are reasonably resistant to sintering at temperatures up to 550°C. However, excursions in excess of this temperature may result in metal crystallite growth. Sintering not only results in the loss of exposed metal surface area but may also lead to changes in the catalytic properties of the supported metal. Research on the mechanism of sintering and on the stability of supported metal catalysts has been the subject of intense study during the last thirty years. An excellent review on the subject has appeared in a book edited by Stevenson et al.,⁽¹⁾. This review discusses both the theoretical and experimental aspects of sintering.

In the case of Pt/SiO₂ catalysts, both planar (2) and porous substrates have been studied (3). Numerous approaches have been suggested in order to stabilize supported metal catalysts in the high temperature range. Ruckenstein and Pulvermacher (4) have proposed the generation of a chemical trap on the substrate to inhibit sintering. Irregular substrates have valleys and the atoms of the substrate may generate energy wells. In a theoretical study, they suggested that a narrow distribution of particle sizes could be attained through the use of these chemical traps. Using theoretical models, Ruckenstein and Pulvermacher (5) suggest that when the size of a crystallite is matched to the diameter of the pore, surface diffusion is inhibited and crystal growth will not occur. The addition of a second oxide (BaO for example) to alumina appears to inhibit sintering (6). It is thought that this inhibition to sintering occurs as the result of the formation of M-O-N linkages between the supported metal and the modifying oxide. Pan and Ciprius (7)

¹Dept. of Chemical Engineering - Tulane University, New Orleans

have reported that the sintering of Pt crystallites is inhibited by the presence of phosphorus on a carbon substrate. Sulfur may also delay sintering by preventing the aggregation of Pt atoms (1).

Palladium only automotive catalysts as a possible replacement for three way (Pt-Rh-Pd) catalysts have been the subject of considerable study (8-9). In addition to its low cost, an all-palladium automotive catalyst has been claimed to have a higher thermal stability than traditional three-way catalysts. The reason for this is that Pd is very stable in an oxidizing atmosphere. In particular, the formation of PdO was observed to occur readily between 365°C and 370°C in flowing oxygen (10-11). The dissociation temperature of PdO is about 800°C (12-15). Pt and Rh, on the other hand, are more stable in a reducing atmosphere (16-17). Lean burn engines are being developed by automakers in the hope of improving fuel efficiencies. Air-to-fuel ratios can be raised from a stoichiometric ratio of 14.65 to 18 or even to 21 (18). Because of the higher thermal stability of Pd only catalysts in an oxygen rich atmosphere, the use of Pd-only catalysts allows the converter to be placed closer to the exhaust manifold. This results in faster activation of the catalysts and a reduction in emissions.

The thermal stability of supported Pd catalysts has received considerable attention during the last three decades. Sintering of Pd/Al₂O₃ in hydrogen at 650°C for one hour results in a 50% decrease in metal dispersion (19-20). The range of metal particle sizes of Pd/SiO₂ was observed to increase by 50% following treatment in H₂ at 600°C (21-22). The formation, high stability, and decomposition (redispersion) of PdO on silica or alumina has been studied by several researchers (10-15, 23-25). The formation and splitting of Pd hydrides on silica or alumina supports has also been reported (23, 26-27). A mechanism for the sintering of Pd supported on alumina has been proposed by Chen and Ruckenstein (28). This mechanism includes: (a) crystallite migration and coalescence via surface diffusion, (b) duct ripening; and, (c) Ostwald ripening.

Sol-gel processing provides a new approach to the preparation of novel supported metal catalysts. A well defined pore size distribution can be obtained using this approach. The potential advantages of sol-gel processing include: purity, homogeneity, and controlled porosity combined with the ability to form large surface area materials at low temperatures. The use of high-surface area aerogels for catalyst supports has been described by Teichner (28). Important variables which must be considered in the synthesis of supported metals by the sol-gel method include: pH, reactant stoichiometries, gelation temperature, metal loading, solvent removal and pretreatment conditions.

One Step Preparation of Supported Metal Catalysts

Several methods have been used to prepare supported metal catalysts, the most important being: (i) Precipitation or co-precipitation. In this method, one or more soluble salts which contain the metal of interest are neutralized through the addition of a base (usually ammonia) to form a precipitate or co-precipitate of the corresponding metal oxide gels (30). (ii) Impregnation, in which the support (silica, alumina, magnesia, titania, zirconia, etc.) is coated with a solution which contains the metal to be deposited on the support. A suspension is initially formed. This suspension is heated under continuous mixing in order to evaporate the solvent and to disperse the metal on the support (31-33).

(iii) Ion-exchange, which consists in exchanging either hydroxyl groups or protons from the support with cationic or anionic species in solution. In this method, it is important to adjust the pH in order to maximize the electronic interaction between the metal precursor and the support. A knowledge of the isoelectric point is essential if meaningful dispersions are to be obtained (34-35). (iv) Sol-gel processing in which metalorganic precursors are mixed with metal precursors to form a homogeneous solution. The metalorganic precursor is hydrolyzed through the addition of water while carefully controlling the pH and the reaction temperature. As hydrolysis and polymerization occur, colloidal particles or micelles with an approximate diameter of 10 nm are formed. These particles continue to increase in size until a metal oxide is formed (36-37). The solvent can be eliminated by heat treatment in air to form a xerogel or in an autoclave under supercritical conditions to form an aerogel. The uniqueness of the sol-gel method is that one starts with the molecular precursor of the support material and then goes all the way to the final catalyst. A greater degree of control over the catalyst preparation can be achieved in comparison to traditional methods of preparation (38). Advantages include: (i) superior homogeneity and purity, (ii) better microstructural control of metallic particles, (iii) higher BET surface area, (iv) improved thermal stability of the supported metals, (v) well-defined pore size distributions, (vi) the ease with which additional metals can be added, (vii) inorganic chain structures can be generated in solution and, (viii) a finer degree of control over the hydroxylation of the support can be achieved.

The molecular compounds which are formed as a result of the co-polymerization of the organic and inorganic precursors using the sol-gel synthesis approach, have unusual physical and chemical properties. They form stable solid structures at low reaction temperature with unusually high surface areas. Particle sizes are in the nano-size range and they have additional physical and chemical properties which make them useful as either catalysts or catalyst supports (39-40).

The synthesis of xerogels and aerogels occurs in two distinct steps. During the initial stage, usually referred to as "pregelation", the reactants (alcoxides and metal precursors) hydrolyze and condense to form a gel. The hydrolysis occurs when water is added to the alcoxide, which is usually dissolved in alcohol or some other appropriate solvent. Intermediates obtained as a result of this reaction include: oligomers of the acid which corresponds to the alcoxide and ether oligomers which are finally transformed into gels and contain large amounts of water in their structure. In addition to these oligomers, a non-homogeneous crystalline microstructure encapsulated within the initial amorphous solid is also formed (gel). In the condensation or polymerization reactions, alcoxyl groups (M-O-R) react with hydroxyl groups (M-O-H) formed during the hydrolysis to form metaloxanes (M-O-M). During this step, the primary structure and the properties of the gel are determined.

Effect of Water/Alcoxide Ratio

When non-stoichiometric amounts of water were added to silicon alcoxides such as tetraethoxysilane (TEOS) or tetramethoxysilane (TMOS), an analysis of the reaction products showed that the extent of polymerization was largely dependent on the number of moles of water which was added. In the case of substoichiometric quantities of water,

the hydrolysis of the alcoxide was not complete, and linear oligomers, as opposed to branched ones, were obtained. When the water/alcoxide ratio was in excess of that required for stoichiometry, hydrolysis was observed to approach completion. This increase in the extent of hydrolysis was observed to lead to highly branched polymeric products. When the water/alcoxide ratio was increased, the time required for the formation of the gel was also observed to increase. This same result was also observed by dropping the pH.

In the case of silica an increase in the water/alcoxide ratio results in an increase in the BET surface area with a concomitant decrease in the pore diameter (41). The increase in surface area and the decrease in pore diameter is, in all likelihood, related to the increase in the extent of the hydrolysis at the high water/alcoxide ratios. In the case of the alumina gels, the relationship between BET surface areas and the water/alcoxide ratio appears to be more poorly defined. Substoichiometric water/alcoxide ratios lead to a narrower pore size distribution. An increase in the water/alcoxide ratio clearly leads to an increase in the pore diameter (42). The surface area appears to go through a maximum when the water/alcoxide ratio is close to that corresponding to stoichiometry. When aluminum *t*-butoxide (ATB) is used as the precursor, this stoichiometric ratio is 3. The addition of silica to form a mixed oxide accomplishes two things: (1) a decrease in the average pore diameter occurs and, (2) the amorphous phase of alumina is stabilized (42).

For silica, a substantial increase in both the surface area and the time required for gel formation was observed to occur when the water/alcoxide ratio was increased from 2 to 60. The pore size distribution for a series of Pt/SiO₂ catalysts (2% metal loading) as a function of the water/TEOS ratio with all other variables kept constant is shown in Figure 1 (41). It should be noted that the pore diameter decreases and the pore size distribution narrows sharply as the water/alcoxide ratio is increased.

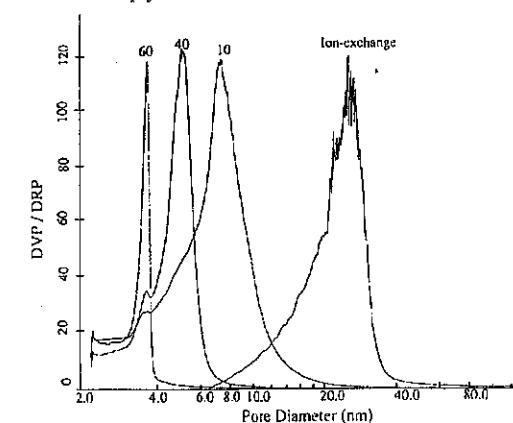


Figure 1. The pore size distribution of Pt/SiO₂ prepared using Pt(AcAc)₂ as a function of H₂O/TEOS ratio with the same designed metal loading (1 wt %) following pretreatment in O₂ at 400°C for 1 h, and H₂ reduction at 400°C for 3 h (12).

It is important to note that while PtO decomposes at 550°C, PdO is stable at temperatures of up to 800°C. This observation suggests that the sintering of Pt by surface diffusion in an oxygen atmosphere occurs by the migration of metallic Pt. The surface species undergoing diffusion in the case of Pd is undoubtedly the oxide. Migration of the oxide is more difficult because of the possibility that a mixed oxide could be formed between the oxide and the support.

Because the thermal stability of the oxides of Rh and Pd are similar, the sintering of Rh supported on silica was also studied. A sol-gel sample and an ion-exchanged sample were chosen as a basis for comparison. This choice was based on the similarity between the initial dispersions of the two samples. The BET surface area of the sol-gel sample decreased by 25 % after 66 h of treatment in O₂ at 650°C. However, the average pore diameter did not change. The rate of sintering decreased following treatment in flowing O₂ for periods in excess of 44 hr. Differences in the rate of sintering for the sol-gel and the ion-exchanged sample were similar. To test the effect of adding steam to the gas stream, a sol-gel sample was exposed to flowing O₂ and water vapor at 650°C. The chemisorption measurements show that the effect of water vapor on the rate of sintering is small.

Support Characteristics

The structure of the Rh/SiO₂ sol-gel samples dried at 110°C was probed using ²⁹Si FTMAS solid state NMR (Table 2). The nomenclature is used to denote the number of Si-O-Si bonds for a silicon center, with the most condensed structure being Q₄. The corresponding deconvolution data in Table 2 shows that the structure does not appear to be a function of the water/TEOS ratio. The Q₄/Q₃ ratio is essentially constant within the limit of error of the experimental data. However, the time required for gelation to occur does increase with increasing values of R. A sample prepared without the addition of the metal precursor or acetone is included. A higher degree of branching was observed for the pure silica as evidenced by the smaller Q₄/Q₃ ratio. The samples prepared using the metal precursor appear to be more fully condensed. Pretreatment at higher temperatures (400°C) had very little effect on the Q₄/Q₃ ratio (43).

Table 2.
Deconvolution data from ²⁹Si FTMAS solid state NMR spectra.

Sample	R	t _{gel} (h)	pH	Q ₂ (%)	Q ₃ (%)	Q ₄ (%)	Q ₄ /Q ₃
Rh/SiO ₂	10	21	3.6	1.26	34.02	64.72	1.9
Rh/SiO ₂	15	21	3.3	0.85	35.32	63.83	1.8
Rh/SiO ₂	25	22	2.7	1.35	32.78	65.87	2.0
Rh/SiO ₂	30	24	2.7	0.51	33.96	65.54	1.9
SiO ₂	10	22	2.7	0.98	45.17	53.85	1.2

The higher Q₄/Q₃ ratio for the sample containing Rh suggest that the presence of the metal and acetone increases the amount of the more fully condensed silica structure as opposed to a more branched structure which would be expected if Rh was incorporated directly into the silica framework.

The Effect of the Metal Precursor on the Physical Properties of the Supported Metal Catalyst

Three different metal precursors were used to form a comparison base for the preparation of Pt/SiO₂ catalysts by the sol-gel method. These catalysts were prepared using identical metal loadings. The actual metal loadings obtained by ICP were similar for all three catalysts. When H₂PtCl₆·xH₂O was used (pH=1.4), at a water/TEOS ratio of 6, a microporous catalyst which had a rather high surface area (653 m²/g and a small pore volume (0.28 ml/g) was obtained. Dispersions as measured by both H₂ chemisorption and TEM were rather low. When Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ was used as the metal precursor at a water/TEOS ratio of 6 (pH=4), the resulting BET surface area was 480 m²/g and the average pore diameter was 4 nm. This places it in the mesoporous region. Dispersions were approximately 80%. the sample prepared using Pt(AcAc)₂ at a water/alcoide ratio of 10 resulted in a high surface area material (632 m²/g) and moderate dispersions (50%).

The Synthesis of Thermally Stable Catalysts by the Sol-Gel Method

It is possible to obtain an excellent match between average pore size distribution and metal particle size (40). In these studies, Pt(AcAc)₂ was used as the metal precursor and the water/TEOS ratio was varied. The data obtained in this study is summarized in Table 1.

Table 1
Changes in average particle size distribution as a function of sintering temperature.

Sample	Treatment	BET area (m ² /g)	Avg. Pore Size (nm)	Pore Vol. (ml/g)	Part. Size (nm)
IE ^(a)	O ₂ , H ₂ 400°C	205	24	1.38	1.8
IE	O ₂ 600°C (24h), H ₂ 400°C	198	24	1.37	11.0
Sol-Gel	O ₂ , H ₂ 400°C	812	3.5	0.692	3.4
Sol-Gel	O ₂ 675°C (24h), H ₂ 400°C	708	3.5	0.562	3.4
Sol-Gel	O ₂ 675°C (48h), H ₂ 400°C	605	3.5	0.511	3.6
Sol-Gel	O ₂ 675°C (72h), H ₂ 400°C	605	3.5	0.519	3.8

(a) IE: ion-exchanged using Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ on Cab-o-Sil.

Thermally stable Pd/SiO₂ catalysts were also successfully synthesized. Although these materials were resistant to sintering in an oxygen atmosphere, thermal treatment at the same temperature (675°C) in a H₂ atmosphere resulted in substantial sintering. Although the formation and splitting of Pd-β-hydride on alumina has been reported (36), the formation of this hydride phase is questionable at high temperatures. A more likely reason for this thermal instability is the high solubility of H₂ in Pd which may result in the weakening of the Pd-Pd bonds. Perhaps bimetallic clusters in which Pd is alloyed with a second metal may inhibit this H₂ solubility and result in materials with higher thermal stability.

Ceramic Membranes

A series of 1wt% Pd/ γ -alumina catalysts were prepared by the sol-gel method to determine their suitability for use in an inorganic membrane reactor. The catalysts were used in the dehydrogenation of saturated hydrocarbons. To form a γ -alumina membrane, a boehmite (AlOOH) sol is slip-cast onto a support material, usually α -alumina, forming a gel layer as it dries. Different metal salts can be added to the sol to form a membrane with dispersed metal particles. The metal-containing membrane is the top layer of a composite inorganic membrane consisting of a thick, macroporous α -alumina substrate coated with a thin microporous layer of γ -alumina.

In a typical synthesis, aluminum sec-butoxide was hydrolyzed in excess hot water (100 moles water/mole Al, 85°C), and the product was peptized for 16 hours with dilute HCl in a closed container. This leads to the formation of a stable boehmite (AlOOH) sol, which could be used to form γ -alumina. At this point a designed amount of a metal precursor such as ammoniumhexachloropalladate(IV), tetramminepalladium(II) nitrate, or palladium (II) acetylacetonate was added. The precursors were added directly to the solution with the exception of palladium(II) acetylacetonate, which was dissolved in 10 ml of acetone because of its low solubility in aqueous media. After the addition of the metal precursor, the sols were used as dip solutions for coating α -alumina substrates. About 25 ml of the solution was poured into a petri dish and used for dipping. This solution was allowed to dry at room temperature to observe crack formation. The remaining sol was stirred in an open container at about 70°C to evaporate water and form a gel, which was dried overnight at 110°C. The resulting catalysts were calcined and reduced at 400°C to form Pd/ γ -alumina. The effect of oxygen pretreatment was studied using DTA and TGA-MS. All further characterizations were performed on pretreated samples.

Typical BET surface areas were 350 m²/g with narrow pore size distributions centered at approximately 3.6 nm, virtually identical to a pure γ -alumina sample. Dispersion measurements by H₂ pulse chemisorption decreased, according to the metal precursor used, in the following order: palladium (II) acetylacetonate > tetraamine palladium(II) > ammoniumchloropalladate(IV). This was not expected because the pH of the sol is 4.5, which is below the isoelectric point of boehmite (pI=6). Negatively charged salts such as [PdCl₆]²⁻ should adsorb more readily onto the positively charged AlOOH particles than Pd(AcAc)₂ or [Pd(NH₃)₄]²⁺. Others have shown that Pd(II)-EDTA and Pd(II) compounds have a greater percent of adsorption on γ -alumina particles (pI=8) in the pH range of 4.5. The wt % of Pd in the final gels and membranes was analyzed by ICP. Pd metal particles size was calculated from the dispersion measurements and checked by TEM.

Several alumina powders and membranes were characterized primarily to determine the effect of the addition of binders such as polyethylene glycol (PEG) and polyvinyl alcohol (PVA) on the physical properties of the membrane. When a boehmite membrane dries, the colloidal particles are brought together by very strong capillary forces. This causes cracks to form in the final membrane, which would adversely affect its separation properties. Often, organic binders are added to the sol to prevent cracking in the initial drying stages and are burned off in a later step. In this study it was

shown that PVA was much more effective in preventing crack formation than PEG. DTA studies showed that the evaporation of adsorbed water from PVA/boehmite gel occurs at 150°C as compared to 70°C for a PEG/boehmite gel, illustrating the hydrogen bonding property of PVA. This property is most likely what prevents crack formation in the membranes. A disadvantage of using PVA is that the total removal of carbon (from the decomposition of the polymer) occurs in flowing oxygen at 515°C, while 400-500°C is needed to form γ -alumina. This results in lower surface areas and larger average pore sizes than for pure γ -alumina. The BET surface area of a typical γ -alumina gel calcined at 400°C was 340 m²/g with an average pore diameter of 3.6 nm, while the BET area of a 2 wt % PVA/ γ -alumina gel calcined at 515°C was 309 m²/g with an average pore diameter 5.4 nm. The PVA containing gel also has a much broader pore size distribution than the blank gel and a larger pore volume. Pure γ -alumina was very amorphous as shown by XRD, while a slightly higher level of crystallinity was observed for the PVA containing gels. The addition of PVA or similar binder may be necessary in the formation of a crack-free Pd/ γ -alumina membrane.

References

- (1) S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker and E. Ruckenstein (Eds.), *Metal Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, pp. 141-303.
- (2) M. Chen and L.D. Schmidt, *J. Catalysis*, 55 (1978) 348.
- (3) T.A. Dorling, B.W.J. Lynch and R.L. Moss, *J. Catalysis*, 20 (1971) 190.
- (4) E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *J. Catalysis* 29 (1973) 224.
- (5) E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *J. Catalysis*, 37 (1975) 416.
- (6) G.B. McVicker, R.L. Garten and R.T.K. Baker, *Fifth Canadian Symposium of Catalysis* (1977) 346.
- (7) Y.C. Pan and G. Ciprious, Rep. EPRI-EM-883 (1978).
- (8) *Chemical Engineering News*, (March 8, 1993) 6.
- (9) *Chemical Engineering News*, (March 7, 1994) 9.
- (10) Y.L. Lam and M. Boudart, *J. Catalysis*, 47 (1977) 393.
- (11) M. Chen and L.D. Schmidt, *J. Catalysis*, 56 (1979) 198.
- (12) W. Zou, PhD Thesis, Tulane University, New Orleans, LA, 1994.
- (13) J.J. Chen and E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1606.
- (14) J.H. Norman, H.G. Staley and E.B. Wayne, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1373.
- (15) G.I. Goncharenko, V.B. Lazarev, and I. Shaplygin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 30 (1985).
- (16) S.E. Wanke, J.A. Szymura and T.T. Yu, in E.E. Petersen and A.T. Bell (Eds.), *Proc. Int. Symp. Catal. Deact.*, Marcel Dekker, New York, 1986, p. 65.
- (17) R.M.J. Fiederow, B.S. Chadar, and S.E. Wanke, *J. Catalysis*, 51 (1978) 193.
- (18) R.J. Farrauto, R.M. Heck, and B.K. Speronello, *Chemical and Engineering News*, 7 (Sept. 1992) 34-44.
- (19) R.L. Klimisch, J.C. Summers and J.C. Schlatter in J.E. McVoy (Ed.), *Catalysis for the Control of Automotive Pollutants*, *Advances in Chemistry Series No. 143*, ACS Washington, DC., 1975.

- (20) P.C. Aken, J. Catalysis, 10 (1968) 224.
- (21) R. Lamber, N. Jager and G. Schulz-Ekloff, in C. Mortera, A. Zecchna, and G. Costa (Eds.), Structure and Reactivity of Surface, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, Netherlands.
- (22) W. Juszyck, Z. Karpinski, J. Pielaszeck, I. Ratajczkova and Z. Stanasiuk, M.J. Phillips and M. Ternan (Eds.), Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis. Vol. II, Dechenow, Frankfurt and Main, 1984, p.683.
- (23) O. Leonte, M. Birjega, N. Popescu-Pogrión, C. Sarbu, D. Marcovei, P. Pausescu and M. Georgescu in Proceedings of the Eighth International congress on Catalysis Vol. II, Dechenow, Frankfurt and Main, Berlin, 1984, p.683.
- (24) D.H. Everett and P.A. Sermon, J. Phys. Chem., 1149 (1979) 109.
- (25) R. Golub and D.B. Dadyburjor, J. Catalysis, 68 (1981) 473.
- (26) R.K. Nandi, P. Pitchai, S.S. Wong, J.B. Cohen, R.L. Burwell, Jr. and J.B. Butt, J. Catalysis, 70 (1981) 298.
- (27) M. Boudart and H.S. Wang, J. Catalysis, 69 (1981) 254.
- (28) J.J. Chen and E. Ruckenstein, J. Catalysis, 69 (1981) 254.
- (29) M. Hino and K. Arata, Chem. Lett., 9 (1979) 1259.
- (30) K. Tanabe in Heterogeneous Catalysis, B.L. Shapiro (Ed.), Texas A&M Univ. Press, 1984, p.71.
- (31) M. Hino and K. Arata, Chem. Lett., (1980) 385.
- (32) K. Arata and M. Hino, Bull. Chem. Soc. Japan, 44(1980) 385.
- (33) M. Hino and K. Arata, Chem. Lett., (1979) 1259.
- (34) S. Baba, Y. Shibata, H. Tkaoka, T. Kimura and K. Takasaka, Japanese Patent 61-1531409198.
- (35) V.T. Zaspalis, W. Van Praag, K. Keizer, J.G. Van Owmén, J.R.H. Ross and A. Burggraaf, J. Appl. Catal., 74 (1991).
- (36) W. Zou and R.D. Gonzalez, Appl. Catal. A: General, 126 (1995) 351.
- (37) A.J. Burggraaf and K. Keizer in Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and applications, R.R. Bhavé (Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, p10.
- (38) S.J. Teichner in J. Frick (Ed.), Aerogel, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986, p 22.
- (39) O.V. Krylob, Catalysis by Nonmetals, Academic Press, New York, 1970.
- (40) W. Zou and R.D. Gonzalez, Catal. Lett., 12 (1992) 73.
- (41) W. Zou and R.D. Gonzalez, J. Catalysis 152 (1995) 291
- (42) K. Balakrishnan and R.D. Gonzalez, J. Catal, 144 (1993) 395
- (43) C.K. Lambert and R.D. Gonzalez, Microporous Materials. In Press

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Hidroisomerización e Hidrocraqueo de n-Alcanos

Arturo Montes¹

INTRODUCCIÓN

El empleo de motores con tasas de compresión cada vez más elevadas implica la utilización de gasolinas de alto índice de octanos. Sin embargo, las regulaciones internacionales para combatir la contaminación ambiental impiden el empleo de compuestos aromáticos y derivados del plomo como aditivos.¹ Desde hace algún tiempo, se han empleado como aditivos compuestos oxigenados de tipo ETBE y MTBE. Sin embargo, el mejoramiento de las gasolinas puede efectuarse por isomerización de los hidrocarburos alifáticos presentes en ellas, convirtiendo a estos en compuestos ramificados de elevado índice de octanos.² En efecto, la isomerización de parafinas de bajo peso molecular es un proceso empleado en la industria desde hace mucho tiempo, para aumentar el índice de octanos de las gasolinas ligeras. Esta reacción permite valorizar, en particular, las n-parafinas con bajo índice de octanos, procedentes del reformado o de la destilación, en iso-parafinas con un elevado índice de octanos. Los catalizadores empleados industrialmente son esencialmente, a base de Pt sobre alúmina clorada o sobre zeolitas.

Por otra parte, el hidrocraqueo de fracciones pesadas del petróleo, tales como los gasóleos de vacío, que puede conducir a la obtención de productos como gasolinas, kerosene, diesel y aceites lubricantes, se basa igualmente en el empleo de catalizadores bifuncionales, que conjugan a una función ácida y a una función hidrodeshidrogenante.^{3,4} En este caso, la función ácida es la responsable de las reacciones de craqueo e isomerización de grandes moléculas de parafinas y naftenos presentes en la carga, mientras que la función hidrodeshidrogenante, además de participar en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, interviene en la eliminación de heteroelementos (S y N).^{3,5}

GENERALIDADES.

Algunas aplicaciones industriales.

En la actualidad son numerosos los procesos que, como parte de la refinación del petróleo, emplean catalizadores bifuncionales a base de zeolitas, para efectuar la isomerización y/o craqueo de n-alcanos. Algunos de estos procesos son el Hydrocracking, Dewaxing, Selectoforming y el Hysomer.

El hidrocraqueo, por su flexibilidad, tanto desde el punto de vista de la carga a tratar como de los productos a obtener, es el más importante de estos procesos. La carga puede variar de nafta a residual; los productos obtenidos en una misma unidad también pueden ser muy diversos, ya que la producción puede adaptarse a la demanda (i.e., gasolina en tiempo normal, fuel doméstico en invierno, ...).

Para el hidrocraqueo, al igual que para el craqueo catalítico, las zeolitas presentan varias ventajas con relación a las sílicas alúminas amorfas:⁶

- i) el proceso es más flexible;
- ii) ellas son más selectivas hacia la producción de gasolinas
- iii) presentan una mayor tolerancia a los compuestos nitrogenados;

¹DQ/TUT Dr. Federico Rivero Palacio

iv) aumentan la resistencia de la función hidrodeshidrogenante al envenenamiento por compuestos de azufre.

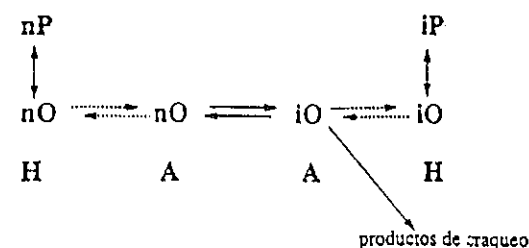
Estas dos últimas particularidades son muy importantes, ya que permiten, para ciertas cargas, limitar el proceso de hidrocrackeo a una sola etapa. El Unicracking JHC de Union Oil Co. y Esso Research es un proceso de este tipo muy reputado por su versatilidad.

El Selectoforming⁷ y el Dewaxing^{8,9} son procesos de hidrocrackeo que hacen uso de la selectividad de forma de las zeolitas. El Selectoforming (Mobil Oil Co.) emplea una zeolita de poro pequeño, la erionita, impregnada con Ni. Puesto que en esta zeolita sólo las n-parafinas pueden ingresar al espacio intracristalino (donde se encuentran los sitios activos), ellas serán las únicas en craquearse. Este craqueo selectivo, de las n-parafinas presentes en las gasolinas, permite incrementar de manera importante el número de octanos. Por su parte, el Dewaxing permite eliminar selectivamente las parafinas lineales y monorramificadas, causantes de los altos puntos de escurrimiento de las fracciones pesadas (fuel y lubricantes). Los dos procesos más conocidos son el Mobil Dewaxing MDDW⁸ que emplea una zeolita H-ZSM-5 intercambiada con Ni, y el British Petroleum Dewaxing⁹ que utiliza muy probablemente una H-mordenita modificada, intercambiada con Pd.

El proceso Hysomer de la Shell Oil Co.,¹⁰ que permite la hidroisomerización de los cortes parafínicos C₇-C₆, emplea una H-mordenita modificada, intercambiada con Pd. Este proceso es generalmente empleado en combinación con el proceso Isosiv de Union Carbide para la separación de parafinas lineales. Esta combinación de procesos permite mejorar considerablemente el índice de octanos de las gasolinas ligeras sin disminuir su volumen.

Esquema reaccional.

Como se señaló previamente, todos los procesos indicados emplean catalizadores bifuncionales a base de zeolitas; es decir, que presentan dos funciones, una ácida y otra hidrodeshidrogenante. La transformación (isomerización y/o craqueo) de los alcanos sobre estos catalizadores se efectúa a través de una sucesión de **etapas químicas**, que involucran tanto a los sitios ácidos como a los hidrodeshidrogenantes, y de **etapas de transporte** entre dichos sitios. El esquema reaccional simplificado para la transformación de alcanos se muestra a continuación:^{11,12}



(línea punteada: etapa de transporte; línea continua: etapa química; A: sitio ácido; H: sitio hidrodeshidrogenante).

a) Las n-parafinas (nP) se deshidrogenan sobre un sitio hidrodeshidrogenante para formar las n-olefinas (nO).

b) Las n-olefinas son transportadas en fase gaseosa desde los sitios metálicos hasta los sitios ácidos.

c) Las n-olefinas son isomerizadas y/o craqueadas sobre los sitios ácidos a través de iones carbenios.

d) Las iso-olefinas formadas (iO) y las olefinas provenientes del craqueo son transportadas en fase gas hasta los sitios hidrodeshidrogenantes.

e) Las iso-olefinas y las olefinas provenientes del craqueo son hidrogenadas sobre los sitios hidrodeshidrogenantes para producir las iso-parafinas (iP) y los alcanos ligeros.

Como podrá observarse, cada componente del catalizador tiene una función muy específica: la función hidrodeshidrogenante, como su nombre lo indica, debe deshidrogenar las parafinas e hidrogenar las olefinas, mientras que la función ácida debe isomerizar y craquear los intermediarios olefinicos. Se ha demostrado que el catalizador tiene un máximo de actividad, estabilidad y selectividad si el rol de cada una de las funciones catalíticas se limita al que acabamos de definir. Cuando ello ocurre, se dice que las dos funciones se encuentran "equilibradas".¹²⁻¹⁵ Fuera de esta condición, cada componente, además de su contribución al proceso bifuncional, puede actuar de manera totalmente independiente, afectando, en forma significativa, las propiedades catalíticas del sólido.

La existencia de este proceso bifuncional ha sido puesta claramente en evidencia a través de las siguientes observaciones:

i) La existencia de un efecto de sinergia importante cuando se mezclan mecánicamente un soporte ácido y una función hidrodeshidrogenante depositada sobre un soporte inerte. La actividad de la mezcla mecánica es muy superior a la suma de las actividades individuales de cada componente de la mezcla. Mientras mayor sea el grado de "intimidad" de la mezcla, mayor será su actividad.¹⁶⁻¹⁸

ii) Las olefinas intermediarias han sido detectadas por cromatografía de gases y espectrometría de masa¹⁶⁻¹⁹ y se ha demostrado que ellas son muy reactivas en presencia de catalizadores ácidos.¹⁶⁻²⁰

iii) La evolución de las actividades isomerizantes y craqueantes en función de la actividad hidrodeshidrogenante y del número de átomos hidrodeshidrogenantes accesibles.²¹

iv) La formación sucesiva de productos de isomerización y craqueo sobre los catalizadores de mayor actividad hidrodeshidrogenante y la mayor relación iso-alcanos/n-alcanos en los productos de craqueo.^{11-13, 22-25}

La función hidrodeshidrogenante puede ser aportada por un metal noble (Pt, Pd, Ni,...) o por sulfuros mixtos de los grupos VI (Mo, W) y VIII (Ni, Co), mientras que como función ácida pueden emplearse alúminas halogenadas, sílica-alúminas amorfas y zeolitas.^{3-5, 13, 26} En los últimos años, las zeolitas han desplazado a los sólidos ácidos amorfos, en la mayoría de los procesos, debido a que los catalizadores zeolíticos son más activos, más estables y más selectivos. La mayor actividad está relacionada con: i) una mayor densidad de sitios ácidos (entre 10 y 100 veces mayor que en las sílicas alúminas amorfas), ii) una concentración mucho mayor de reactivo en las cercanías de los centros activos, debido a su condensación capilar dentro de los poros de la zeolita, y iii) campos magnéticos importantes dentro de los canales y cavidades, lo cual conduce a una polarización de los enlaces interatómicos de las moléculas.²⁷ La mayor estabilidad y selectividad se deben a las estructuras porosas, las cuales por el tamaño de sus poros, canales y cavidades ejercen una selectividad geométrica o de forma a reactivos, productos y/o estados de transición voluminosos.²⁷

La función hidrodeshidrogenante a utilizar dependerá de la composición química de la carga y de la transformación particular a efectuar.^{3-5, 13, 26} En el caso de las reacciones de hidrocrackeo e hidroisomerización tenemos que:

- El platino, el paladio y el níquel presentan una actividad hidrodeshidrogenante importante y, en general, pueden ser bien dispersados en la zeolita. Sin embargo, cuando la carga contiene azufre y nitrógeno, los metales nobles pierden su actividad hidrodeshidrogenante.
- Los sulfuros de los metales de los grupos VI y VIII son empleados para tratar cargas que contienen esos heteroátomos, ya que ellos son nitro- y tiorresistentes. Sin embargo, sus actividades hidrodeshidrogenantes son muy inferiores a la de los metales nobles.

Preparación de catalizadores bifuncionales (metal noble- zeolita).

Los catalizadores bifuncionales pueden prepararse a través de mezclas mecánicas entre una zeolita ácida y una función hidrodeshidrogenante, donde esta última puede ser pura o soportada sobre un soporte inerte.¹⁶⁻¹⁸ Sin embargo, puesto que la actividad de los catalizadores bifuncionales esta ligada al "grado de intimidad" existente entre las dos funciones,¹⁶⁻¹⁹ es preferible preparar estos catalizadores depositando la función hidrodeshidrogenante en la zeolita, a través de una impregnación, por evaporación al seco o, en la medida de lo posible, por intercambio cationico.^{5, 26, 28-30} En este último caso, se obtendrá una máxima dispersión de la función hidrodeshidrogenante sobre el soporte zeolítico.

EFFECTO DE LAS ACTIVIDADES ÁCIDA E HIDROGENANTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES (catalizadores metal noble-zeolita).

Como se ha dicho anteriormente, la hidroisomerización y el hidrocrackeo de alcanos son procesos que requieren de catalizadores que posean simultáneamente dos funciones activas, una función hidrodeshidrogenante y una función ácida: la primera es producida por la introducción de una fase metálica, mientras que la segunda esta garantizada por los sitios ácidos de la zeolita. Puesto que ambas funciones intervienen durante la transformación, es de esperar que la actividad, estabilidad y selectividad del catalizador dependan del "equilibrio" o balance existente entre ambas funciones.^{12-15, 22}

Se ha demostrado que ese balance entre las funciones metálica y ácida puede ser bien representado por la relación entre el número de átomos metálicos accesibles y el número de sitios ácidos fuertes, M/H (nPt/nA , si el metal es platino).¹² En el siguiente ejemplo se mostrará el efecto que esta relación, nPt/nA , tomada como **parámetro de bifuncionalidad**, ejerce sobre la actividad, la estabilidad y la selectividad de catalizadores de platino soportado sobre una zeolita HY (PtHY). Como reacción modelo se escogió la transformación del n-heptano a 250°C, 1 atm y con relación H_2/n -heptano igual a 9. Las diferentes conversiones fueron obtenidas por cambios en la velocidad espacial, una vez desactivados los catalizadores.

Cuando se estudia la transformación del n-heptano a 250°C, todos los catalizadores a base de zeolita HY se desactivan durante la primera hora de trabajo y luego la actividad permanece prácticamente constante. La Figura 1 muestra este comportamiento, en donde, además de los catalizadores HY y PtHY, se incluye un catalizador Pt/Al_2O_3 a efectos de comparación (la alúmina es inerte, no presenta acidez).

Es evidente que la actividad de los catalizadores PtHY es muy superior no sólo a las actividades de los constituyentes, metálico (Pt/Al_2O_3) y ácido (HY) por separado, sino que es muy superior a la suma de las actividades de estos constituyentes, lo que descarta un simple efecto aditivo. Sin embargo, queda la posibilidad de que este aumento de actividad sea producto de un efecto promotor de las especies metálicas sobre los sitios ácidos de la zeolita, constituyéndose así en un proceso monofuncional ácido promovido.

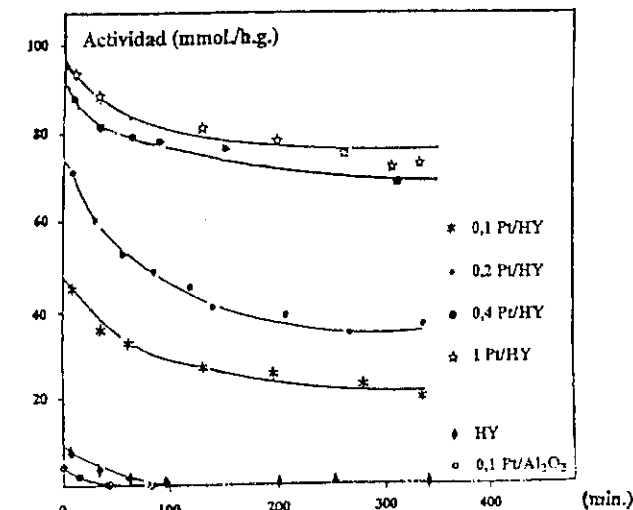


Figura 1. Evolución de la actividad en transformación del n-heptano en función del tiempo de reacción.¹²

El comportamiento de la actividad inicial de estos catalizadores en función de la relación nPt/nA (Figura 2) descarta esta última idea, ya que ella aumenta linealmente para pequeños valores de nPt/nA y luego permanece constante, como podía ser previsto en base a un mecanismo bifuncional de transformación. Además, puesto que la cantidad de metal presente en la zeolita es muy inferior a su capacidad de intercambio, si el metal fuera un promotor de acidez debería observarse un incremento sostenido de actividad al aumentar nPt/nA , lo cual no ocurre.

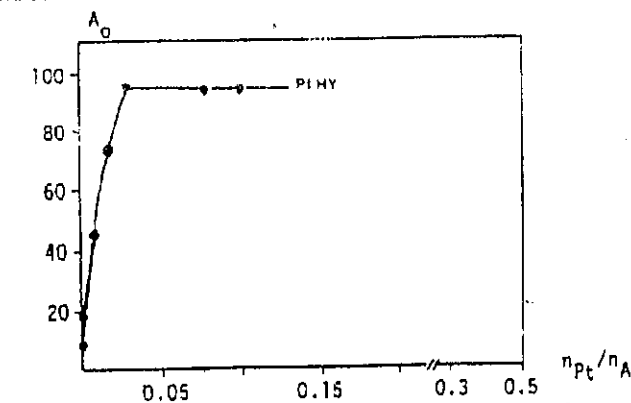


Figura 2. Evolución de la actividad inicial de los catalizadores (A_0 , $10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), en función de la relación nPt/nA .¹²

Lo que en realidad sucede es que para bajos contenidos de platino ($nPt/nA < 0,03$), no existen suficientes sitios metálicos para suministrar intermediarios olefinicos a todos los sitios ácidos activos. La etapa limitante de la reacción se efectúa sobre la función ácida. Es por ello

que la actividad crece de manera casi lineal con el aumento del número de sitios metálicos accesibles. Bajo esta condición el catalizador se encuentra subutilizado.

Para contenidos de platino mayores, la actividad permanece constante, ya que el número de sitios metálicos accesibles es suficiente para suministrar las olefinas requeridas por todos los sitios ácidos activos. En estas condiciones, la etapa limitante de la reacción se efectúa sobre la función ácida, de allí que la actividad dependa sólo de la acidez. La estabilidad de estos catalizadores determinada por la relación A_f/A_o , entre la actividad final (después de la desactivación) y la actividad inicial (extrapolada a tiempo cero), en función de la relación nPt/nA , sigue un comportamiento similar al de la actividad inicial (Figura 3), ya que el aumento del contenido de platino disminuye la desactivación, al reducir la probabilidad de transformaciones sucesivas de los intermediarios olefinicos, responsables de la formación de coque. El exacto equilibrio entre las funciones ácida y metálica ($nPt/nA \geq 0,17$) imposibilita la formación de coque, lo que permite obtener una estabilidad perfecta ($A_f/A_o = 1$).

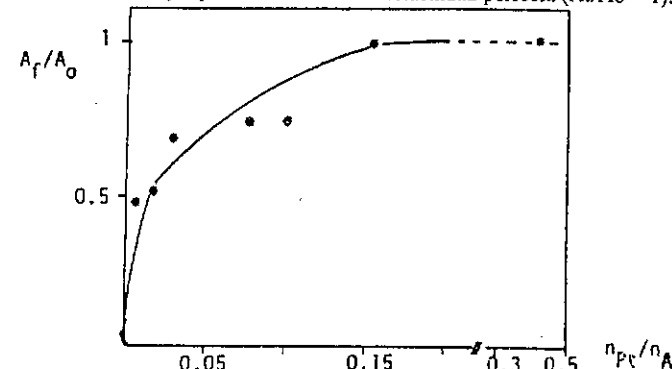


Figura 3. Evolución de la actividad residual (A_f/A_o) de los catalizadores PtHY en función de la relación nPt/nA .¹²

El efecto de la relación nPt/nA sobre la distribución de productos es mucho más marcada y significativa como evidencia de la existencia de un proceso bifuncional. Las mismas familias de productos se forman sobre todos los catalizadores:

- a) metilhexanos y etilpentano (M: isómeros monorramificados);
- b) dimetilpentanos y trimetilbutano (B: isómeros multirramificados);
- c) productos ligeros (C: principalmente isobutano y propano en cantidades equimolares) provenientes de una reacción de craqueo.

En todos los catalizadores, las relaciones I/C, de n-heptano isomerizado y craqueado, y M/B, de isómeros mono- a multirramificados, disminuyen a medida que la conversión aumenta, sugiriendo que la transformación de n-heptano ocurre por etapas sucesivas, donde la isomerización precede al craqueo, y los isómeros mono- a los multirramificados. Por otra parte, estas mismas relaciones, I/C y M/B, aumentan con la relación nPt/nA , indicando que el esquema de la reacción depende, efectivamente, del balance entre las funciones metálica y ácida. En otras palabras, estamos en presencia de un mecanismo bifuncional.

La Figura 4 que se muestra a continuación nos indica que en efecto el esquema de la reacción depende de la relación nPt/nA .

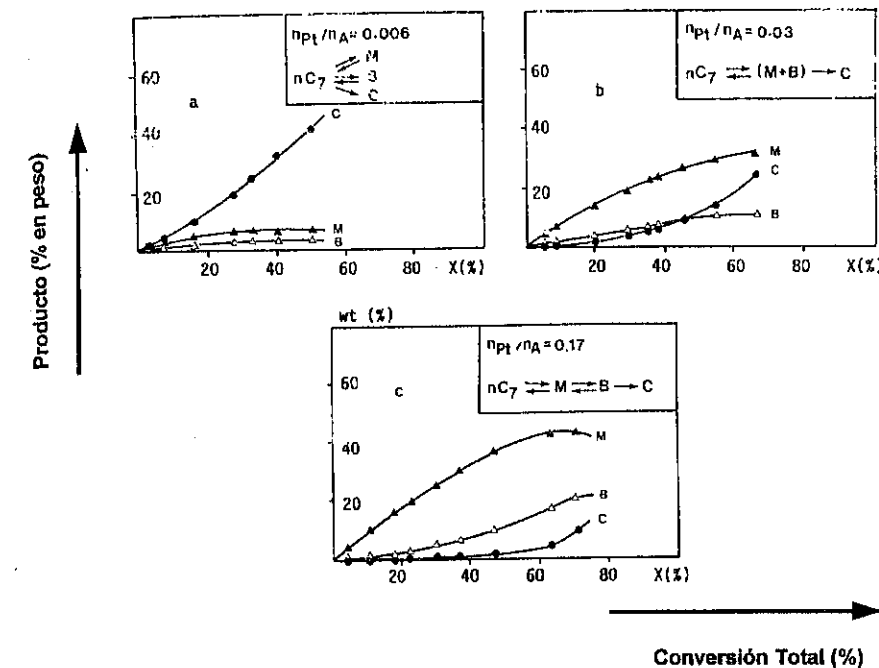
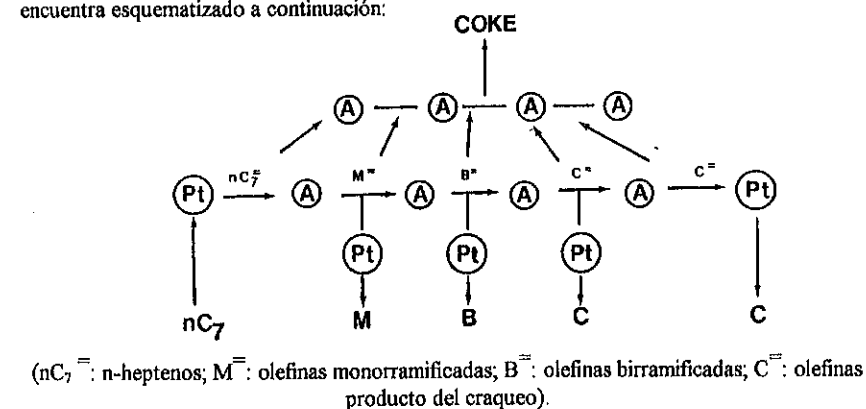


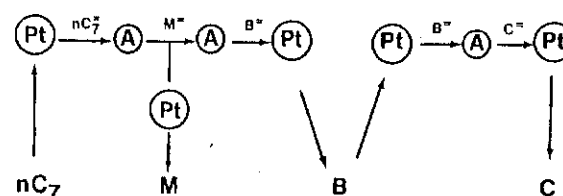
Figura 4. Evolución de los diferentes productos de reacción (% en peso) en función de la conversión total (%), para catalizadores con diferentes relaciones nPt/nA .¹²

- Cuando $nPt/nA < 0,03$, aparentemente todos los productos (M, B y C) se forman de manera directa a partir del n-heptano (Figura 4a). Esto no es formalmente cierto en el caso del craqueo, ya que se obtiene isobutano como producto principal, en lugar de n-butano. Este esquema reaccional lo que en realidad nos indica es que parte de los intermediarios olefinicos encuentran demasiados sitios ácidos durante su migración de un sitio metálico a otro, conduciéndolos a su transformación en productos de craqueo. El fenómeno descrito se encuentra esquematizado a continuación:



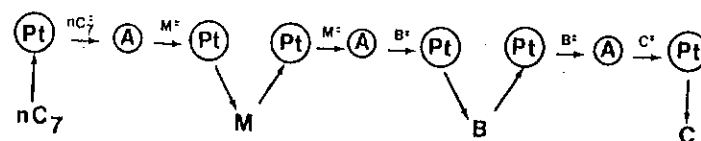
Una consecuencia adicional de este esquema de reacción es la formación de una importante cantidad de coque, el cual conduce a una rápida desactivación del catalizador.³¹

• Cuando $0,03 \leq nPt/nA < 0,17$, aparentemente todos los isómeros se forman de manera simultánea (Figura 4b). Las olefinas lineales resultantes de la deshidrogenación del n-heptano sobre un sitio metálico encuentran suficientes sitios ácidos para adsorberse e isomerizarse en forma sucesiva, antes de ser hidrogenadas sobre otro sitio metálico. Sin embargo, el número de sitios ácidos no es lo suficientemente elevado para conducir hasta el craqueo. Ello puede esquematizarse como sigue:



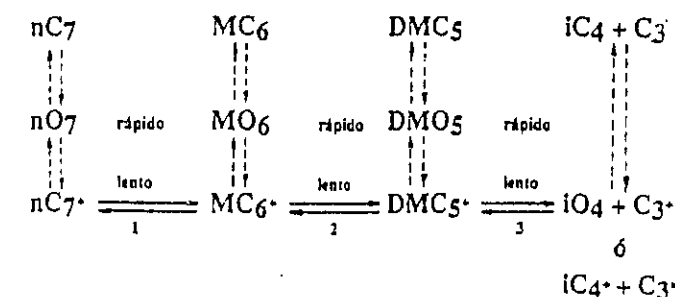
(nC₇ = n-heptenos; M = olefinas monorramificadas; B = olefinas birramificadas; C = olefinas producto del craqueo).

• Cuando $nPt/nA \geq 0,17$, es decir, sobre aquellos catalizadores que contienen menos de 6 sitios ácidos por sitio metálico, la transformación del n-heptano ocurre de manera "ideal". Los isómeros monorramificados (M) son los únicos productos primarios de la reacción (Figura 4c), ya que los isómeros multirramificados aparecen sólo a conversiones superiores al 5%, mientras que los productos de craqueo no lo hacen sino hasta un 30-40 % de conversión. En estas condiciones, el n-heptano sufre una transformación por etapas sucesivas, como se indica en el recuadro superior de la Figura 4c. Cada intermediario olefínico interactúa con muy pocos sitios ácidos durante su difusión entre dos sitios metálicos, sufriendo, por lo tanto, una sola transformación de isomerización o de craqueo. Esta transformación ideal puede visualizarse como sigue.³¹



(nC₇ = n-heptenos; M = olefinas monorramificadas; B = olefinas birramificadas; C = olefinas producto del craqueo).

El craqueo no es posible, salvo a elevada conversión, y de acuerdo con el esquema de reacción por etapas sucesivas, sólo ocurrirá a partir de la transformación de los dimetilpentanos, conduciendo a isobutano y propano e involucrando iones carbenio terciarios y secundarios. El esquema siguiente resume la transformación de n-heptano sobre catalizadores metal noble-zeolitas, con ambas funciones catalíticas "equilibradas" o "balanceadas".^{11, 12, 31}



(O: olefina; C⁺: carbocatión)

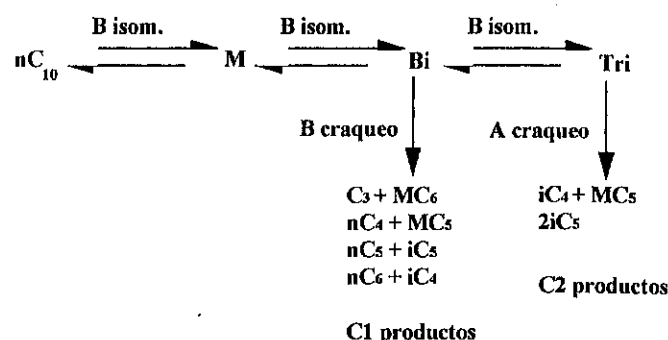
Las velocidades relativas de las etapas 1, 2 y 3 del esquema precedente determinarán las distribuciones relativas de los isómeros mono- y multirramificados y de los productos de craqueo. La selectividad máxima en isomerización se obtiene sobre estos catalizadores que pueden ser entonces considerados **catalizadores ideales de isomerización**. El porcentaje máximo de isomerización es cercano al 65 %. Los porcentajes de M y B son próximos al 45 % y 20 % respectivamente. Para estos catalizadores, la selectividad no dependerá de la relación nPt/nA .

En definitiva, se ha demostrado que existe una correlación definida entre las propiedades catalíticas de los catalizadores PtHY y la relación nPt/nA , y que en efecto, el hidrocrqueo y la hidroisomerización del n-heptano sobre estos catalizadores ocurre a través de un proceso bifuncional.

Similares resultados han sido reportados para catalizadores PtHZSM5^{31,32} y PtHMordenita.^{31,33} Pequeñas diferencias pueden ser señaladas, tales como la inexistencia de desactivación para los catalizadores PtHZSM5, debido probablemente a la escasa formación de coque por efecto de su baja densidad de sitios ácidos; mientras que el fenómeno contrario se produce sobre los catalizadores PtHMordenita: importante formación de coque y fuerte desactivación, producto de su gran densidad de sitios ácidos y de su particular estructura tubular.

Recientemente se ha señalado que la molécula de n-heptano es demasiado pequeña para ser representativa de los alcanos presentes en una carga industrial,^{34,35} y por ello era necesario confirmar el efecto de la relación nPt/nA sobre la actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores bifuncionales en las reacciones de hidrocrqueo e hidroisomerización, empleando una molécula más grande, tal como el n-decano. Donde, la molécula de n-decano presenta la ventaja adicional de permitir todos los tipos posibles de craqueo de los iones carbenio, mientras que en el caso del n-heptano no existe la posibilidad de la ruptura de un ion carbenio terciario (craqueo tipo A).

El esquema de reacción encontrado para el n-decano, sobre catalizadores PtHY, es el siguiente:



Se comprueba en el caso de la hidroisomerización e hidrocrqueo del n-decano,³⁵ que existen las mismas relaciones cuantitativas, encontradas en el caso del n-heptano, entre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores PtHY y la relación nPt/nA, del número de sitios metálicos accesibles y de sitios ácidos fuertes. La transformación del n-decano ocurre a través de un proceso bifuncional, y en aquellos casos donde el número de sitios metálicos accesibles es suficiente como para "equilibrar" a los sitios ácidos presentes, se obtienen catalizadores muy activos y selectivos, así como de perfecta estabilidad, que pueden ser denominados "catalizadores bifuncionales ideales".

AGRADECIMIENTO

El autor agradece la colaboración de todas aquellas personas que hicieron posible la realización del presente trabajo, y muy particularmente a los Doctores G. Giannetto y M. Guisnet.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. McEnvoy en: "Catalyst for Control of Automotive Pollutants", (R. Gould Ed.), ACS Monograph 143, Washington, 1975.
2. A.P. Bolton en: "Zeolite Chemistry and Catalysis", (J.A. Rabo Ed.), ACS Monograph 171, Washington, 1976, p. 714.
3. a) A. Hoek, T. Huizinga, A. Esener, I. Maxwell, W. Stork, Oil & Gas Journal, Apr. 22, 1991, 77.
b) I.E. Maxwell, Catalysis Today, 1, 1987, 385.
4. P.R. Pujado, J.A. Rabo, G.J. Antos, S.A. Gembicki, Catalysis Today, 13, 1992, 113.
5. G. Giannetto, A. Montes, R. Monque, R. Prada en: "2do. Curso Ibero-americano sobre Peneiras Moleculares, CYTED, UFSCar, 1995, p. 259.
6. a) H. Heinemann, Catal. Rev. Sci. Eng., 23 (1&2), 1981, 315.
b) T.Y. Yan, Ind. Eng. Chem., Proc. Div., 22, 1983, 154.
7. N.Y. Chen, J. Maziuk, A.B. Schwartz, P.B. Weisz, Oil & Gas Journal, 66 (47), 1968, 147.
8. N.Y. Chen, R.L. Goring, H.R. Ireland, T.R. Stein, Oil & Gas Journal, 75 (23), 1979, 119.
9. H.R. Ireland, C. Redini, A.S. Raff, L. Fava, Hydrocarbon Proc., 58 (5), 1979, 119.

10. H.W. Kouwenhoeven en: "Molecular Sieves", (W.M. Meier and J.B. Uytterhoeven, Eds.), Adv. Chem. Ser., ACS, Washington D.C., 1973, p. 529.
11. G. Giannetto, Tesis Doctoral, Université de Poitiers, Francia, 1985.
12. G. Giannetto, G. Perot, M. Guisnet, Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Dev., 25, 1986, 481.
13. M. Guisnet y G. Perot en: "Zeolites: Sciences and Technology", NATO ASI Series, (F.R. Ribeiro et al. Eds.), Martinus Nijhoff Pub., The Hague, 1984, p. 397.
14. H. Pichler, H. Schulz, H.O. Reitemeyer, J. Weitkamp, Kohle Erdgas Petrochem., 25, 1972, 494.
15. J. Weitkamp, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 21, 1981, 550.
16. a) P.B. Weisz, Adv. Catalysis, 13, 1962, 137.
b) P.B. Weisz, Sciences, 123, 1956, 887.
17. F. Chevalier, Tesis Doctoral, Université de Poitiers, Francia, 1979.
18. G. Perot, A. Montes, M. Guisnet, C. Gueguen, J. Bousquet en: "Proc. 5th. Int. Conf. Zeolites", Naples 1980, (I.V. Rees Ed.), London (1980) 640.
19. J. Weitkamp y H. Schulz, J. Catal., 29 (1973) 361.
20. G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milliken, A.G. Oblad, Ind. Eng. Chemistry, 45, 1953, 134.
21. F. Chevalier, M. Guisnet, R. Maurel, C.R. Acad. Sci. Paris, 282, 1976, 3.
22. J. Weitkamp, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 20, 1975, 489.
23. J. Weitkamp, Erdo, Kohle Erdgas Petrochem., 31, 1978, 13.
24. M. Steijns, G. Froment, P. Jacobs, J. Uytterhoeven, J. Weitkamp, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 20, 1981, 654.
25. G. Perot, P. Hilaireau, M. Guisnet en: "Proc. 6th. Int. Conf. Zeolites", Reno 1983, (D. Olson and A. Bisio Eds.), Butterworths, 1984, p.427.
26. J.F. Le Page, Catalyse de Contact, Ed. Technip, Paris, 1988.
27. G. Giannetto, Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Ed. Innovación Tecnológica, Universidad Central de Venezuela, 1991.
28. F. Ribeiro, C. Marcilly, G. Thomas, C.R. Acad. Sci. Paris, 287-C, 1978, 431.
29. F. Ribeiro y C. Marcilly, Rev. Inst. Franc. Petrole, XXXIV, 1979, 405.
30. F. Ribeiro, Tesis Doctoral, Université de Poitiers, Francia, 1980.
31. M. Guisnet, G. Giannetto, F. Alvarez, G. Perot, Catalysis Today, 1, 1987, 415.
32. M. Guisnet, P. Magnoux, C. Canaff en: "New Developement in Zeolite Science and Technology", (Y. Murakami et al. Eds.), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1986, p. 701.
33. a) A. Montes, Tesis Doctoral, Université de Poitiers, Francia, 1989.
b) A. Montes, G. Perot, M. Guisnet en: "Actas 12º. Simp. Iberoamericano Catal.", Rio de Janeiro, 1990, 549.
34. J.A. Martens y P.A. Jacobs en: "Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis", J.B. Moffat Ed., Catalysis Series, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, Chap. 2.
35. F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, J. Catal., 162, 1996, 179.

Harold H. Kung¹
Mayfair C. Kung¹

Abstract

Catalytic NO_x Reduction to N₂ by hydrocarbon in the presence of a high concentration of oxygen (that is, under lean conditions) is by far the most attractive method to treat the exhaust gas from lean-burn gasoline and diesel engines in transportation vehicles. Results of many investigations in the past decade have permitted the formulation of reasonable postulates of the reaction mechanisms, identification of chemical properties of the catalytic active sites desirable for the reaction and the nature of the active sites. The current understanding of these issues are summarized and discussed.

I. Introduction

Nitrogen oxides (NO_x) are atmospheric pollutants. A vast majority (>90%) of the man-made NO_x is formed during the combustion of fossil fuels in transportation vehicles and in power generation plants. In recent years, various technologies have been applied to reduce NO_x emission, such as the NH₃-SCR process for the stationary source, and the catalytic converters using the three-way catalysts for automobile exhaust. In these processes, NO_x in the exhaust stream is reduced to N₂ by a reductant. Over the years, quite efficient catalysts have been developed for these applications.

In the past decade, the anticipation of the development of lean-burn, gasoline engines, as well as new regulations on emissions from diesel engines has resulted in substantial research activities in NO_x reduction under lean conditions (i.e. in the presence of a high concentration of oxygen) for applications in transportation vehicles. Selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with hydrocarbon under lean conditions is a challenging problem. It requires a catalyst to reduce a very low concentration of NO (of the order of 500 to 1000 ppm) to N₂ with a limited supply of hydrocarbon (also in ppm concentration) in the presence of over fifty fold higher concentration of oxygen. Under such conditions, the ability of a catalyst to competitively promote the reaction of the hydrocarbon with NO (the productive pathway) versus with O₂ (the nonproductive pathway) is a deciding factor. In this paper, the current understanding of this competitive factor with respect to the nature of the catalytic active sites and reaction mechanism are discussed. The discussion will be limited to reactions using hydrocarbon reductants. For simplicity, these reactions will be referred to as hydrocarbon-SCR reactions.

II. Reaction Mechanism

A number of proposals of reaction mechanism have appeared in the literature, and there are insufficient data to favor any particular one strongly. It is most likely that different reaction pathways are possible, and the most prevalent one depends on the catalyst, the reductant, and the reaction condition (especially temperature and oxygen and

¹Department of Chemical Engineering and Center for Catalysis and Surface Science, Northwestern University, Evanston U.S.A.

water partial pressures).

a. Activation of Hydrocarbon

With few exceptions that include Fe-ZSM-5 reported recently by Feng and Hall (1), the onset temperatures for hydrocarbon oxidation and NO reduction are very close to each other (Fig. 1). This close coupling of the two reactions indicates that an important first step of the reaction is the activation of the hydrocarbon. The details of this step depend on whether the hydrocarbon molecule is an alkane, alkene, or oxygenate. For an alkane molecule, there are experimental evidence to support breaking of the first C-H bond as the rate limiting step. First, in CH₄-SCR reaction, the magnitude of the deuterium kinetic isotope effect (2 to 2.4) is consistent with a primary isotope effect (2). Second, Witzel and Hall (3) observed that the reaction rate is faster for isobutane than propane, which is consistent with the fact that the formation of a tertiary radical/carbenium ion is easier than the formation of a secondary one. Third, for systems that are not poisoned by deposition of carbonaceous residues on the surface, such as Co/Al₂O₃ and Ag/Al₂O₃, the rate of SCR of NO is much faster when an activated hydrocarbon is used, such as an alkene, than the corresponding alkane.

Activation of the hydrocarbon molecule is probably not the rate limiting step for alkenes of three or more carbon atoms and oxygenate reductants. On transition metal ions and Brønsted acid sites, alkene molecules can form chemically reactive π-allyl species readily. Alcohols undergo dehydration reaction readily on Brønsted acid sites, and oxidation reactions on transition metal ions. With the exception of platinum catalysts, it is commonly observed that at low temperatures, deposition of surface carbonaceous residues occurs during SCR reaction using these reductants. Upon increasing the temperature, a transient evolution of CO_x is observed, often together with a transient higher yield of N₂ also. Deposition of surface carbonaceous residue is uncommon with alkane reductants.

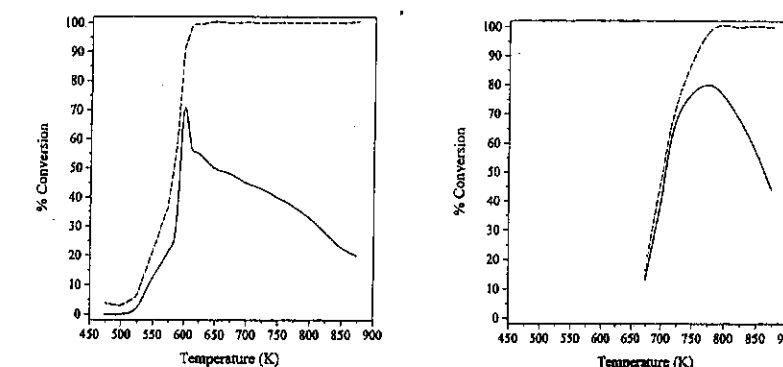


Fig. 1: Temperature dependence of NO (solid line) and hydrocarbon (dashed line) conversions over: Left: Cu-ZSM-5-207 catalyst (from ref. 54), reaction conditions: 1 g catalyst, 120,000 h⁻¹ space velocity, 0.12% NO, 0.16% C₃H₈, 0.3% CO, 0.1% H₂, 3.2% O₂, 10% CO₂, 10% H₂O; Right: 2 wt.% Ag/Al₂O₃ catalyst; 0.25 g catalyst, 12,000 h⁻¹ space velocity, 0.1% NO, 0.1% C₃H₈, 6% O₂, and 1.5% H₂O.

b. Participation of Adsorbed NO_x

There are at least two different modes of activation of a saturated hydrocarbon. The low temperature mode probably involves an adsorbed NO_x species. Petunchi and Hall (4) observed that the light-off temperatures for oxidation of isobutane over Cu-ZSM-5 using different gas mixtures follow the order: NO₂+O₂+C₄ < NO+O₂+C₄ < O₂+C₄. The interpretation of this order is that adsorbed NO_x is formed by adsorption of NO₂ or oxidation of adsorbed NO, and it reacts more rapidly with C₄ than adsorbed O₂. Similar observations have been reported with other systems. In NO reduction with CH₄ over Co exchanged zeolite, the N₂ production rate is enhanced by the addition of oxygen (5-11). Unlike NO, in the absence of O₂, NO₂ reacts readily with C₃H₈ over Al₂O₃ (6) and with CH₄ over Co-Ferrierite to produce N₂ (10). Additional evidence for NO₂ participation in hydrocarbon activation was furnished by Lukyanov et al. (12). They reported that for the SCR of NO by CH₄ over Co-ZSM-5, the dependence of the light-off temperature for CH₄ on the oxidant is in the order: NO+O₂ = NO₂ = NO₂+O₂ < O₂ < NO. The same phenomenon was also observed for H-ZSM-5 (12). Other systems where hydrocarbon oxidation is facilitated by the presence of NO or NO₂ include Ga-HZSM-5 (13), Ga/Al₂O₃ (14) and Co/Al₂O₃ (15), and some Ag/Al₂O₃ (16).

There are spectroscopic evidence also to support the involvement of adsorbed NO_x. Using IR spectroscopy on Co-ZSM-5, Li et al. (17) observed the transformation of the mononitrosyl and dinitrosyl species adsorbed on Co site to adsorbed NO₂ by reaction with oxygen at elevated temperatures, and suggested that adsorbed NO₂ is the species involved in the activation of CH₄. Numerous other IR studies concurred with this suggestion (18-21) or its modified version. In particular, Adelman et al. (19) observed that although the IR bands due to nitrate and nitro groups on Cu-ZSM-5 and nitrito groups on Co-ZSM-5 all decrease upon exposure to C₃H₈, only the nitrito absorption on Co-ZSM-5 decreases in the presence of CH₄. Since both catalysts are active for SCR with propane, but only Co-ZSM-5 is active using CH₄, the authors proposed that the nature of adsorbed NO_x species responsible for SCR are different for the two catalysts.

From the literature results, it appears that for catalysts in which the active component contains cations that cannot easily undergo redox reactions, the presence of adsorbed NO_x greatly enhances hydrocarbon activation, because these catalysts do not activate oxygen rapidly. Al and Ga ions are in their highest oxidation state and cannot be reduced easily. The Co²⁺ ions ion-exchanged into zeolites, and the Co ions on Al₂O₃ are much more difficult to be reduced than Co₃O₄ (9,15,17). These catalysts do not activate oxygen readily. Using TPD (temperature programmed desorption), Aylor et al. (18) found that O₂ does not adsorb on a 50% exchanged Co-ZSM-5. Tabata et al. (22) also reported that O₂ does not adsorb on Ga-ZSM-5.

Interestingly, the enhancement of hydrocarbon oxidation by the presence of NO is not an universal phenomenon. Over some catalysts, NO actually has an inhibiting effect. One example is Co-ZSM-5 catalysts of low Co contents reported by Stakheev et al. (23). In this report, the effect of NO on the combustion of C₃H₈ was shown to depend on the Co exchange level. As the Co content increases, the effect of NO is changed from inhibiting over the entire temperature range studied (473-873 K), to inhibiting at lower temperatures but promoting at higher temperatures, to promoting over the entire temperature range at high Co content.

The phenomenon of suppression of hydrocarbon oxidation by NO appears to be common in ZSM-5 samples of low cation exchange levels. It was observed by Adelman

at al. (19) for Cu-ZSM-5 and by Nishizaka et al. for Pd-ZSM-5 (24). For the latter, it was observed for a 14% exchange Pd-ZSM-5, regardless of whether the parent ZSM-5 is the H or Na form. These observations suggest that on these catalysts, the phenomenon may be associated with isolated cations only. The reason for the suppression of the hydrocarbon oxidation activity by NO is not understood. Few absorption bands were observed by IR spectroscopy for a 50% exchanged Co-ZSM-5 in a feed of NO+O₂ at 723 K (18). Thus, inhibition of the combustion reaction cannot be attributed to the blocking of the active site by NO, surface nitrate, nitrito, or nitro species.

The phenomenon is also observed on some alumina-supported catalysts. Kung et al. (25) reported that over both a Au/Al₂O₃ catalyst (average Au particle size 15-30 nm) and a 6 wt.% Ag/Al₂O₃ catalyst, NO suppresses the oxidation of C₃H₆ by O₂. Burch et al. also reported that over Pt/Al₂O₃, the oxidation of C₃H₆ is suppressed by the presence of NO (26). It is interesting that distinct XRD Au peaks were detected for the Au/Al₂O₃ catalyst (27) and that the 6 wt.% Ag/Al₂O₃ possess metallic Ag characteristics under reaction conditions (16).

For catalysts that contain cations that can undergo redox readily, such as Cu-ZSM-5, the enhancement of hydrocarbon activation by adsorbed NO_x is evident only at low temperatures. Possibly, at higher temperatures, a different reaction pathway becomes significant, as will be discussed presently.

c. Organic Nitrogen Intermediates

The detailed reaction between adsorbed NO_x and a hydrocarbon molecule is not known. For alkane molecules, adsorbed NO_x could function as a high concentration of reactive oxidant that abstracts an H atom to form an adsorbed alkoxy species. Misono and coworkers (5) proposed that NO₂ insertion into the hydrocarbon may be an important step in the SCR reaction. These investigators detected organic nitro and nitrite compounds by infrared spectroscopy upon exposure of Co-ZSM-5 (28), SiO₂ and Pt/SiO₂ to a mixture of NO₂, C₃H₆ and O₂ (5). The decomposition of RNO₂ compound can be effected by NO_x or O₂ and results in the formation of N₂. Organic nitro species were also detected by Hayes et al. (29) when a feed of C₃H₆, NO and O₂ was reacted over Cu-ZSM-5 at 573 K. In support of the proposal that RNO₂ is a reaction intermediate in the SCR process, Yokoyama and Misono (30) found that the N₂ to N₂O ratio of the nitromethane oxidation reaction is very similar to that observed in the C₃H₆-SCR reaction over several ion-exchanged zeolites. Iwamoto and Takeda (31) also found that on Cu-ZSM-5, adsorbed nitromethane and nitroethane are very effective in reducing NO to N₂.

d. Surface carbonaceous species

Another pathway proposed to be important in the SCR reaction involves the formation of carbonaceous deposits. Ansell et al. (32) observed N₂ formation from a pulse of NO that followed a pulse of C₃H₆/O₂ mixture over Cu-ZSM-5. Since the amount of N₂ formed appeared to be independent of the time interval between the two pulses (0.01s ≤ Δt ≤ 60s), the investigators suggested the reduction of NO to N₂ by carbonaceous deposits as part of the SCR reaction. However, Burch and Millington (33) disputed the importance of the carbonaceous deposit as the rapid attainment of steady state NO conversion was achieved following the introduction of C₃H₆ into a feed of NO and O₂ over Cu-ZSM-5 at 673 K. However, the conclusions may not be contradictory, because in the pulse-probe experiment of Ansell et al., NO₂ formation is impossible as O₂ and NO

are delivered in separate pulses. NO_2 is a strong oxidant and may remove the surface carbon deposits by oxidation in Burch and Wellington's experiment. Ansell et al. also reported that the efficiency of formation of N_2 from the NO probe pulse is a function of temperature, and the highest level of formation is observed at 573 K. Burch and Wellington's experiment was conducted at 673 K. Li et al. (34) compared the efficiency of N_2 formation from reaction of NO pulses with deposits laid down in a feed of C_3H_6 and O_2 versus those laid down in a feed of C_3H_6 , O_2 and NO. They found that, initially, more N_2 is formed from deposits laid down in the reaction feed containing NO, but the difference disappears after fourteen pulses. From these results, it can be concluded that surface carbonaceous species can reduce NO to N_2 . Since their amounts are higher at lower temperatures, they may contribute significantly at low temperatures to the SCR reaction, especially under conditions when the oxidation of NO is slow.

e. High temperature mechanism

At high temperatures, IR spectroscopy detects to very low concentrations of adsorbed NO_x on catalysts such as Cu-ZSM-5 and Co-ZSM-5. Then, the activation of alkanes might be by a different mechanism than those discussed earlier. One possibility is the formation of an alkyl radical by reaction with an active adsorbed oxygen species (35). The radical then reacts with an NO molecule to form nitrosoalkane. In the case of higher alkanes, Sachler and coworkers (20,36) further proposed that the nitrosoalkane isomerizes to an oxime, which eventually results in N_2 formation (Fig. 2).

Drawing analogy to known liquid phase reaction of NO with an alkene, Smits and Iwasawa (37) proposed that an alkene, such as propene, is first oxidized to an oxygenate, such as $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, which reacts with NO to form 1-nitro-sec-propyl radical. This radical reacts with another molecule of NO to form 1-nitro-2-nitrosopropane, which reacts with two molecules of NO to form N-nitrosodinitro that decomposes to form 1-nitro-sec-propyl radical, N_2 , and a NO_2 radical (Fig. 3).

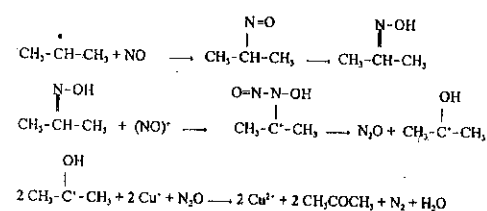


Fig. 2: Reaction mechanism for hydrocarbon-SCR proposed by Sachler and coworkers (ref. 36).

III. Properties of the Active Sites

From the discussion above, it is apparent that the detailed function of the active sites depends on the reaction mechanism. One important function of the active site is to activate the reductant hydrocarbon molecule, either directly or indirectly. This can be accomplished by the following means:

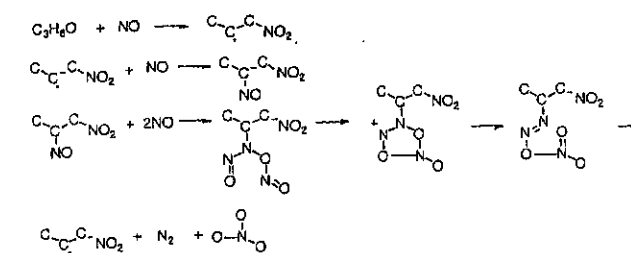


Fig. 3: Reaction mechanism for hydrocarbon-SCR proposed by Smit and Iwasawa (ref. 37).

- i) Catalyze the oxidation of NO to NO_2 .
 - ii) Provide Brønsted acidity for activation of alkenes or oxygenate reductants.
 - iii) Catalyze the reaction between adsorbed NO_x and hydrocarbon, or between an activated hydrocarbon and NO or NO_2 .
 - iv) Provide an active oxygen species that reacts with a hydrocarbon molecule to form a hydrocarbon radical.
- Depending on the nature of the active site and the hydrocarbon, some of these functions would be more relevant than others.

a. Role of acid site

Following their observation that high SCR activity is generally associated with high acidity, Hamada et al. (38-40) suggested that acid sites might be important. Satsuma et al. (41) extended this conclusion, and established a correlation between the N_2 formation activity and the number of accessible acid sites (determined by NH_3 adsorption) on catalysts after reaction. Neither Hamada et al. nor Satsuma et al. made any distinction between Brønsted and Lewis acidity.

Apparently, not all acid sites are equally active. Stakheev et al. (23) reported that the NO oxidation activity is totally suppressed for a HZSM-5 catalyst with a Na ion exchange level of 32%, or a Co ion exchange level of 16%. Nishizaka and Misono (24) also reported that the NO oxidation activity of a 14% exchanged Pd-H-ZSM-5 and Pd-Na-ZSM-5 catalysts are less than half of that for the parent H-ZSM-5 catalyst. Since the remaining activity is probably associated with the Pd, the remaining H^+ in Pd-H-ZSM-5 appears to be inactive. Kikuchi et al. (42) exchanged H^+ into Na-ZSM-5, and noticed a non-linear increase in NO oxidation activity, the highest increase being associated with the replacement of the first 20% of Na^+ . One possible explanation of these results is that the active sites are the extraframework aluminum in the zeolite channels. It is reasonable to expect that the amount of such extraframework Al species present as a result of preparation increases with the Al/Si ratio, and gives rise to the observed increase in catalytic activity. This can also explain the observations of Kikuchi et al. (41) that the NO oxidation activity increases from 30% to 35%, when the pretreatment temperature of the ZSM-5 sample is increased from 773 K to 1073 K. Dealumination of the zeolite becomes more significant at the higher temperature.

b. Dual-site mechanism

The Brønsted acid site has been proposed to participate in a dual site mechanism for the selective reduction of CH_4 over Ga-HZSM-5 (442,43) and In-HZSM-5 (42): NO_2 formed on the acid sites is reduced by CH_4 on the metal cation sites. Li and Armor (43) observed that only Ga-ZSM-5 catalysts prepared with HZSM-5, and not with Na-ZSM-5, are active for the selective reduction of CH_4 by NO . They also found that the activity does not depend on the method of introduction of Ga (impregnation vs. ion-exchange), which is due to the fact that Ga resides primarily outside the zeolite pores, and that the concentration of the Brønsted acid sites, as determined by isopropylamine decomposition, of the exchanged or impregnated samples largely resembles that of the parent HZSM-5. Since the rate of selective reduction of NO_2 by CH_4 increases by ~60% when the Ga loading is increased from 0 to 6 wt.% (42), Ga is part of the active site. Thus, the reaction sequence could involve NO_2 formation over the acid site followed by its reduction over the Ga site.

However, some data are inconsistent with this model. Kikuchi et al. (42) noted that the SCR reaction for the $\text{NO}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ mixture does not occur over Ga_2O_3 or $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$. If Ga_2O_3 that resides outside the ZSM-5 is an active site, these catalysts should be active. Li and Armor (43) noted that the CH_4 -SCR reaction does not proceed over Ga-HY which possesses Brønsted acid sites. They discussed the possibility that a very small amount of Ga^{3+} could have migrated into the HZSM-5 channel by the solid state ion-exchange pathway ($6\text{H}^+ + \text{Ga}_2\text{O}_3 = 2\text{Ga}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$) at high temperature. These Ga^{3+} ions, in close proximity with H^+ , are highly active.

Another catalytic system, where very high CH_4 -SCR activity can be obtained from an ensemble of metal cation and Brønsted acid sites, is Pd-ZSM-5. Nishizaka et al. (24) showed that a 1 wt.% Pd-H-ZSM-5 has ~70 times higher maximum NO conversion than Pd-Na-ZSM-5, although the two catalysts have comparable NO oxidation activity. This difference in activity is beyond what can be accounted for by different Pd dispersions. An explanation of these is that a small number of Pd cations in close proximity with H^+ are highly active in N_2 production.

The need for the proximity of proton site to the cationic site was investigated by several groups. In the study by Loughran et al. (44), the investigators demonstrated that a physical mixture of Pd/ SiO_2 and sulfated ZrO_2 exhibits a similar CH_4 -SCR activity to when Pd is directly introduced onto the sulfated ZrO_2 support. However, they did not exclude the possibility of migration of small amounts of Pd onto the sulfated ZrO_2 . Yan (45) found that a physical mixture of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and H-USY is more active than the individual components (Fig. 4). For this mixture, migration of Co onto the Y zeolite should not be of consequences, as their Co-USY is quite ineffective for CH_4 -SCR. It appears that NO_2 is generated over $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, and NO_x is reduced over H-USY. Although the maximum NO conversion over the mixture of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and H-USY is similar to Nishizaka's Pd-HZSM-5 catalyst with low dispersion, the temperature of maximum NO conversion is 200 K higher. Thus, it appears that proximity of cation and H^+ may be needed for high activity.

c. Role of metal cation

Extensive characterization by various investigators of the Cu-ZSM-5 catalyst shows that Cu ions exist primarily in the isolated state at low Cu exchange levels, and some species of Cu ion clusters appear at high exchange levels (46-48). The catalytic

activities of Cu-ZSM-5 of different exchange levels have been measured. For example, Sato et al. (49) observed a linear relationship between the SCR activity and the exchange level. Adelman et al. (19) reported that the specific rate (per unit weight of Cu) for NO conversion decreases slightly with increasing Cu loading. In general, most of the Cu-ZSM-5 catalysts are quite effective catalysts and the variations in their catalytic performance are relatively minor when compared with other supported catalysts. These results show that the highly dispersed Cu ions in the ZSM-5 channel are the active sites. If the high dispersion is not sustained, as in some supported catalysts, the catalyst becomes ineffective.

The importance of dispersion of the metal cation was demonstrated by Bethke et al. (50,51) when they studied a series of co-precipitated Cu/ ZrO_2 catalysts with Cu contents ranging from 2.1 wt.% to 33 wt.%. The co-precipitation procedure was used to ensure intimate mixing of the two components and to maximize the dispersion of Cu. Clustering of the Cu ions with increasing loading is suggested by the broadening of the Cu^{2+} ESR signal. The SCR activity was found to decrease with decreasing Cu dispersion.

The suppression of hydrocarbon combustion on smaller metal oxide clusters can also be viewed in terms of the ease of dissociation of molecular O_2 (52). Dissociative adsorption of oxygen requires a formal oxidation state change of four, which is difficult to accomplish on a single metal ion. Consequently, only weak molecular adsorption can take place. This is consistent with the observation of Aylor et al. (18) who did not observe any strong O_2 adsorption on a 50% exchange Co-ZSM-5. Dissociative adsorption of oxygen is much more feasible on large clusters of metal oxide as adsorption sites of multiple metal cations are possible, which leads to more facile combustion of hydrocarbon.

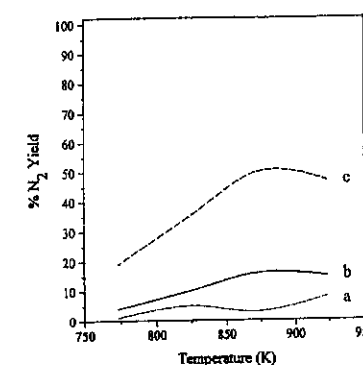


Fig. 4: Yield of N_2 in the CH_4 -SCR reaction over: a. 0.25 g H-USY; b. 0.25 g $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$; and c. a physical mixture of 0.25 g $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and 0.25 g H-USY. Reaction conditions: 100 ml/min, 0.095% NO, 0.3% CH_4 , and 2% O_2 .

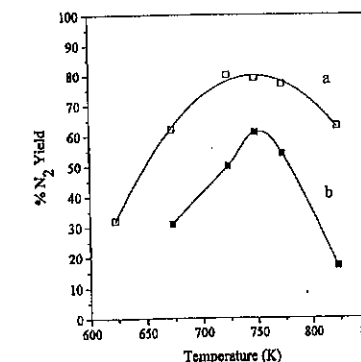


Fig. 5: Yield of N_2 in the propene-SCR reaction over 5 wt.% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. a: catalyst prepared by step-wise impregnation; b: catalyst prepared by one-step impregnation. Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 100 ml/min, 0.095% NO, 0.1% C_3H_6 , 5% O_2 , and 1.7% H_2O .

d. Role of Support

ZSM-5 appears to be better than many other supports for SCR catalysts. The superior performance of ZSM-5 is a cumulation of many factors that have already been discussed above. These include the fact that the oxocations in the zeolitic channels are accessible, highly dispersed, in the appropriate oxidation state, and possess a high degree of coordination unsaturation. Other reasons may be due to the activity of the Brønsted acid sites in ZSM-5 (53), or the possible existence of a synergistic effect between the Brønsted acid sites and the oxocation.

Al_2O_3 has also been rather extensively studied. Generally, Al_2O_3 interacts very strongly with metal cations. Sometimes, as a result of this strong interaction, metal cations are highly dispersed, and a particular oxidation state is stabilized. For example, bulk Ag_2O decomposes to metallic Ag at a low temperature of 423 K. However, Ag ions in a 2 wt.% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ remains in its oxidic state even under high temperature SCR conditions (16). As the loading of Ag increases, metallic Ag clusters form, and concomitantly, the NO conversion decreases. The redox behavior of a low loading of Co supported on alumina is also altered. On a 2 wt.% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, Co exists in the 2+ oxidation state even after calcination at 823 K or 1073 K and cannot be reduced by H_2 up to 1073 K (15). No Co_3O_4 was detected by UV diffuse reflectance spectroscopy. Because of these factors, this sample has a maximum NO conversion as high as a Co-ZSM-5 catalyst under the same reaction conditions with C_3H_8 or C_2H_6 as the reductant. However, the temperature of maximum NO conversion is 150 K higher. The higher temperature may be in part due to a lower density of accessible surface Co cation active sites in $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ than in Co-ZSM-5. Co^{2+} ions can go into the tetrahedral holes of Al_2O_3 and readily form a surface cobalt aluminate phase, and become inaccessible and catalytically inactive. On the $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the active sites are suggested to be small clusters of highly non-reducible CoO clusters. The surface concentration of these CoO clusters is limited by the tendency of the Co ions to diffuse into the Al_2O_3 lattice to form CoAl_2O_4 , a process facilitated by high temperature, and the formation of Co_3O_4 at high Co loading. Some degree of success in increasing the amount of surface Co ions has been achieved by varying the preparation procedure. A 5 wt.% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by successive impregnation of 1 wt.% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ followed by calcination shows a maximum NO conversion that is 50 K lower than the most active $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by a single impregnation and a much broader temperature window (Fig. 5).

Although the activity of a properly prepared $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for SCR approaches that of Co-ZSM-5 with C_3H_8 or C_2H_6 as the reductant, it is much lower than Co-ZSM-5 with CH_4 as the reductant. In an earlier section, the possible role of Brønsted acid sites in CH_4 activation was discussed. Thus, the difference may be due to the presence of residual Brønsted acidity in most Co-ZSM-5 catalysts, but not in $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Indeed, a physical mixture of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and H-ZSM-5 shows NO conversion activity significantly higher than the individual catalysts. An even higher enhancement in activity was observed for a physical mixture of USY and $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 4). Thus, supports that have H^+ function can greatly complement the function of Co ions on alumina, and greatly enhance the CH_4 -SCR activity.

IV. Summary

This paper summarizes much of the current understanding of the hydrocarbon-

SCR reaction. From the discussion of the data presented, it is apparent that, most likely, the reaction mechanism is different on different catalytic systems. Based on these reaction mechanisms, the function of the active sites can be formulated. In our current understanding, the unique features of catalysts supported on ZSM-5 are that the exchange cations are highly dispersed, accessible, and stabilized in a desirable oxidation state for the SCR reaction. An alumina support can also provide many of the desirable functions. However, undesirable processes, such as compound formation, oxocation clustering and diffusion of metal cations into the alumina lattice result in a low density of surface active sites. Modification of the catalyst preparation procedure to minimize these undesirable processes has been shown successful in enhancing the performance of alumina supported catalysts. It is quite possible that further improvement of these catalysts can be accomplished through better understanding of these processes. However, there is still a great need for a catalyst that has higher catalytic activities at low temperatures, and over a wider temperature range than any of the known systems.

ACKNOWLEDGEMENT: This work was supported by the U.S Department of Energy, Basic Energy Sciences, Chemical Sciences.

REFERENCES

1. X. Feng and W.K. Hall, *J. Catal.*, 166 (1997) 368.
2. A. D. Cowan, R. Dümpelmann and N.W. Cant, *J. Catal.*, 151 (1995) 356.
3. F. Witzel, G.A. Sill and W. K. Hall, *J. Catal.*, 149 (1994) 229.
4. J. O. Petunchi and W. K. Hall, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) L17.
5. T. Tanaka, T. Okuhara and M. Misono, *Appl. Catal. B*, 4, (1994) L1.
6. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.* 70 (1991) L15.
7. M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi and T. Ito, *Catal. Lett.* 15 (1992) 297.
8. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L31.
9. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 239.
10. Y. Li and J. N. Armor, *J. Catal.*, 150 (1994) 376.
11. D. B. Lukyanov, G. Sill, J. L. d'Itri, and W. K. Hall, *J. Catal.*, 153 (1995) 265.
12. D. B. Lukyanov, J. L. d'Itri, G. Sill and W. K. Hall, *Proc. 11th Intern. Cong. Catal.*, J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell, Eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1996; Vol. 101, p. 651.
13. E. Kikuchi and K. Yogo, *Catal. Today*, 22 (1994) 73.
14. M.C. Kung, K. Bethke, D. Alt, B. Yang, and H.H. Kung, in "Reduction of Nitrogen Oxide Emissions," Eds. U.S. Ozkan, S. K. Agarwal, and G. Marcelin, *ACS Symposium Series* 587, (1995) p.110.
15. J. Y. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler and H.H. Kung submitted to *J. Catal.*
16. K.A. Bethke and H.H. Kung manuscript submitted to *J. Catal.*
17. Y. Li, T. L. Slager and J.N. Armor, *J. Catal.*, 150 (1994) 388.
18. A.W. Aylor, L.J. Lobree, J.A. Reimer and A.T. Bell, *Proc. 11th Intern. Cong. Catal.*, J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell, Eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1996, Vol. 101, p.661.
19. B.J. Adelman, T. Beutel, G.-D. Lei, and W.H.M. Sachtler, *J. Catal.*, 158 (1995) 327.
20. T. Beutel, B. Adelman and W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 37 (1996) 125.

SCR reaction. From the discussion of the data presented, it is apparent that, most likely, the reaction mechanism is different on different catalytic systems. Based on these reaction mechanisms, the function of the active sites can be formulated. In our current understanding, the unique features of catalysts supported on ZSM-5 are that the exchange cations are highly dispersed, accessible, and stabilized in a desirable oxidation state for the SCR reaction. An alumina support can also provide many of the desirable functions. However, undesirable processes, such as compound formation, oxocation clustering and diffusion of metal cations into the alumina lattice result in a low density of surface active sites. Modification of the catalyst preparation procedure to minimize these undesirable processes has been shown successful in enhancing the performance of alumina supported catalysts. It is quite possible that further improvement of these catalysts can be accomplished through better understanding of these processes. However, there is still a great need for a catalyst that has higher catalytic activities at low temperatures, and over a wider temperature range than any of the known systems.

ACKNOWLEDGEMENT: This work was supported by the U.S. Department of Energy, Basic Energy Sciences, Chemical Sciences.

REFERENCES

1. X. Feng and W.K. Hall, *J. Catal.*, 166 (1997) 368.
2. A. D. Cowan, R. Dimpelmann and N.W. Cant, *J. Catal.*, 151 (1995) 356.
3. F. Witzel, G.A. Sill and W. K. Hall, *J. Catal.*, 149 (1994) 229.
4. J. O. Petunchi and W. K. Hall, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) L17.
5. T. Tanaka, T. Okuhara and M. Misono, *Appl. Catal. B*, 4, (1994) L1.
6. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.* 70 (1991) L15.
7. M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi and T. Ito, *Catal. Lett.* 15 (1992) 297.
8. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L31.
9. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 239.
10. Y. Li and J. N. Armor, *J. Catal.*, 150 (1994) 376.
11. D. B. Lukyanov, G. Sill, J. L. d'Itri, and W. K. Hall, *J. Catal.*, 153 (1995) 265.
12. D. B. Lukyanov, J. L. d'Itri, G. Sill and W. K. Hall, *Proc. 11th Intern. Cong. Catal.*, J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell, Eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1996; Vol. 101, p. 651.
13. E. Kikuchi and K. Yogo, *Catal. Today*, 22 (1994) 73.
14. M.C. Kung, K. Bethke, D. Alt, B. Yang, and H.H. Kung, in "Reduction of Nitrogen Oxide Emissions," Eds. U.S. Ozkan, S. K. Agarwal, and G. Marcelin, *ACS Symposium Series* 587, (1995) p.110.
15. J. Y. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler and H.H. Kung submitted to *J. Catal.*
16. K.A. Bethke and H.H. Kung manuscript submitted to *J. Catal.*
17. Y. Li, T. L. Slager and J.N. Armor, *J. Catal.*, 150 (1994) 388.
18. A.W. Aylor, L.J. Lobree, J.A. Reimer and A.T. Bell, *Proc. 11th Intern. Cong. Catal.*, J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell, Eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1996, Vol. 101, p.661.
19. B.J. Adelman, T. Beutel, G.-D. Lei, and W.H.M. Sachtler, *J. Catal.*, 158 (1995) 327.
20. T. Beutel, B. Adelman and W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 37 (1996) 125.

9^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Chemistry of Silica Supported Transition Metal Hydrides (Si-O)₃M-H, M = Ti, Zr, Hf, Ta, Cr, W. Application in Catalysis: Low temperature Hydrogenolysis of Alkanes, Metathesis of Alkanes, and Ethylene and Propylene Polymerization and Depolymerization

J. -M. Basset¹

Abstract

Reaction of several transition metal alkyls of Ti, Zr, Hf, Ta, W, Cr, with partially dehydroxylated silica leads to silica supported transition metal alkyls which have been fully characterized.

Treatment of the resulting supported transition metal alkyls under hydrogen at 150°C leads to silica supported transition metal hydrides which have been fully characterized.

These transition metal hydrides are linked to silica surface via 3 (Si-O)-M bonds (M = Ti, Zr, Hf) or eventually 2 (Si-O)-M bonds (M = Ta). They are extremely electrophilic and exhibit unusual catalytic properties in a variety of catalytic reactions:

- Low temperature hydrogenolysis of simple alkanes to lower alkanes (M = Ti, Zr, Hf, Ta),¹
- Low temperature metathesis of acyclic alkanes to lower and higher alkanes (M = Ta, Cr, W),²
- Low temperature polymerization of ethylene or propylene (M = Ti, Zr, Hf, Ta, Cr),³
- Low temperature hydrogenolytic depolymerization of polyolefins such as polyethylene or polypropylene to oligomers or lower alkanes (M = Zr, Hf).⁴

Some of the main features of these catalytic reactions will be presented.

References

1. J. Corker, F. Lefebvre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans and J.-M. Basset, *Science*, 271, 1996, 966.
2. V. Vidal, A. Theolier, J. Thivolle-Cazat and J.-M. Basset, *Science*, 276, 1997, 99.
3. V. Dufaud and J.-M. Basset, to be published.
4. V. Dufaud and J.-M. Basset, French Patent, 95 08552.

¹Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface, UMR CNRS

Binding and Activation of Olefins by Metallocene Catalysts. Models for the Elusive $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(olefin)}^+$ Cations

Zhe Wu¹
Chul Woo Lee¹
Richard F. Jordan*¹

Abstract

To model the Zr-olefin interaction in the as yet unobserved $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(olefin)}^+$ intermediates in $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}^+$ -catalyzed olefin polymerization, the binding of the tethered vinyl group to Zr in $\text{Cp}_2\text{Zr(OCMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2)^+$ model species has been investigated. NMR and X-ray structural studies establish that the olefin groups in $\text{Cp}_2\text{Zr(OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)^+$ and *rac*-(EBI)Zr(OCMe₂CH₂CH₂CH=CH₂)⁺ are bound to Zr in an unsymmetrical fashion, predominately through the terminal carbon, such that the olefin π -bond is polarized with partial positive charge on the internal carbon. Similar Zr-olefin interactions are expected to olefin promote insertion in non-chelated $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(olefin)}^+$ species.

Introduction

It is well established that $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}^+$ cations are the active species in metallocene catalyzed olefin polymerization. These electrophilic (d^0 , 14-electron) species coordinate and insert olefins, leading to polymer chain growth. However, the presumed $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(olefin)}^+$ olefin complex intermediates have never been observed, and consequently little is known about their structures, energetics, dynamics, or reactivity.^{1,2} The characterization of 1, or models thereof, is of interest for understanding how $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}^+$ and related d^0 metal alkyls activate olefins for migratory insertion, how olefins and counterions compete for binding to $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}^+$, how olefin binding influences stereoregulation and chain transfer, and other issues relevant to olefin polymerization. Detailed studies of $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(L)}^+$ complexes show that the hydrocarbyl ligand is distorted by agostic or other non-classical bonding interactions when L is a two electron donor (PR_3 , RCN), but do not provide direct information about Zr^{IV} olefin interactions.³

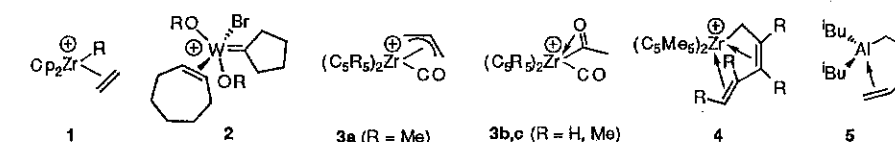
d^0 metal olefin complexes such as $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(olefin)}^+$ are expected to be transient species due to the lack of conventional $d-\pi^*$ backbonding and, in many cases, the availability of facile reaction pathways (e.g. insertion). The only known d^0 metal complex of a simple olefin is the W^{VI} olefin alkylidene species 2 (Chart I), which was observed spectroscopically at low temperature.⁴ Evidence for weak ethylene coordination to Cp^*_2Zr (d^0f^7) and MR_4 ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) has been reported, but the olefin adducts were not directly observed.⁵ Several systems (3 - 5) have been characterized in which soft, π -acid carbonyl, diene or olefin ligands are bound Zr(IV) or Al^{III} centers despite the absence of

¹Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa City

conventional backbonding. Very recently, Casey has shown that the pendant olefin in the d^0 species $\text{Cp}^*_2\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH=CH}_2$ is weakly and unsymmetrically coordinated to Y.⁶

Extensive theoretical work suggests that (i) $\text{Cp}_2\text{Zr(Me)}^+$ species bind ethylene fairly strongly ($\Delta H_{\text{binding}} = 20 - 30 \text{ kcal/mol}$), (ii) the olefin is bound in an unsymmetrical fashion but the conformational energy surface is quite flat, and (iii) the barrier to insertion is low ($\Delta G^\ddagger_{\text{insertion}} = 0 - 7 \text{ kcal/mol}$).⁷ However, these calculations generally do not address the influence of counterions or solvent, and the results are sensitive to the level of theory used.

Chart I



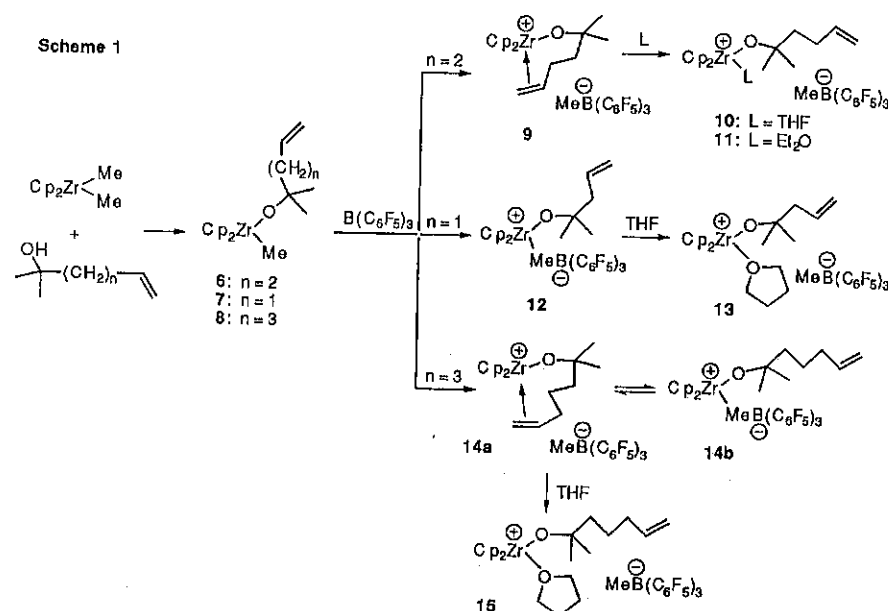
Results and Discussion

To experimentally probe the binding of olefins to $\text{Cp}_2\text{Zr(X)}^+$ cations, we have investigated a series of $\text{Cp}_2\text{Zr(OCMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2)^+$ species (Scheme 1).⁸ This strategy for promoting olefin binding exploits the synthetic accessibility of Zr(IV) alkoxide complexes, the structural flexibility of the Zr-O-C unit and the alkyl linker, the known electrophilicity of $\text{Cp}_2\text{Zr(OR)}^+$ cations, and recent advances in non-coordinating anions. Our results for the Cp_2Zr system are summarized in Scheme 1.

Alkoxide complexes 6 - 8 are generated by alcoholysis of Cp_2ZrMe_2 . The NMR parameters of the vinyl groups of 6 - 8 are nearly identical to the free olefin values, indicating that the vinyl groups are not coordinated. The reaction of 6 with $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ yields $[\text{Cp}_2\text{Zr(OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)][\text{MeB(C}_6\text{F}_5)_3]$ (9) which can be isolated (94%) as an analytically pure yellow crystalline solid.⁹ NMR data establish that the vinyl group in 9 coordinates to Zr in preference to the counterion in CD_2Cl_2 . The terminal vinyl ¹³C resonance shifts substantially upfield (δ 94.3) and the internal vinyl ¹³C resonance shifts downfield (δ 158.8) from the corresponding resonances of the free olefin and 6 (δ 113.9, 140.4). This divergence in chemical shift suggests unsymmetrical olefin binding. Similarly, the vinyl ¹H resonances are substantially shifted from those of the free olefin or 6; in particular, the vinyl $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ resonance shifts far downfield to δ 7.50 (vs. δ 5.86 for 6). The $\text{MeB(C}_6\text{F}_5)_3^-$ NMR parameters are identical to those of the free anion. IR spectra of 9 under a variety of conditions contain a $\nu_{\text{C=C}}$ band at 1641 cm^{-1} which is virtually unshifted from those in the free olefin and THF adduct 10 (Scheme 2). Addition of THF or Et_2O to a CD_2Cl_2 solution of 9 causes the vinyl ¹H and ¹³C NMR resonances to shift to the free olefin positions, but does not influence the $\text{MeB(C}_6\text{F}_5)_3^-$ resonances. These observations are consistent

with the formation of adducts 10 and 11, and confirm that the anion of 9 is not coordinated in CD_2Cl_2 .

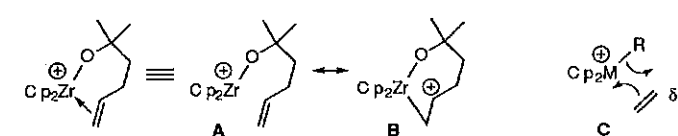
Scheme 1



The molecular structure of 9 was determined by X-ray diffraction. This salt crystallizes as discrete ions, and the cation is shown in Figure 1. The olefin is coordinated in an unsymmetrical fashion predominately via the terminal carbon ($\text{Zr-C}(5)$ 2.68(2) Å, $\text{Zr-C}(4)$ 2.89(2) Å), and is tipped from the O-Zr-olefin centroid plane.¹⁰ The Zr-Olefin distances are far longer than those in Zr(II) olefin complexes in which significant d- π^* backbonding is present, e.g. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (2.36 Å).¹¹ The Zr-O distance (1.888(5) Å) and Zr-O-C angle (167.8(6)°) are comparable to those in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})(\text{L})^+$ species.¹²

The NMR chemical shift and X-ray structural data for 9 indicate that the $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})^+$ Lewis acid interacts primarily with the terminal carbon of the olefin unit and polarizes the π -bond such that partial positive charge is generated on the internal carbon. This interaction may be represented in terms of resonance structures A (major) and B (minor) in Chart II. A similar olefin binding mode in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{olefin})^+$ species would promote nucleophilic attack of the alkyl group on the bound olefin, i.e. migratory insertion, as illustrated by C in Chart II.

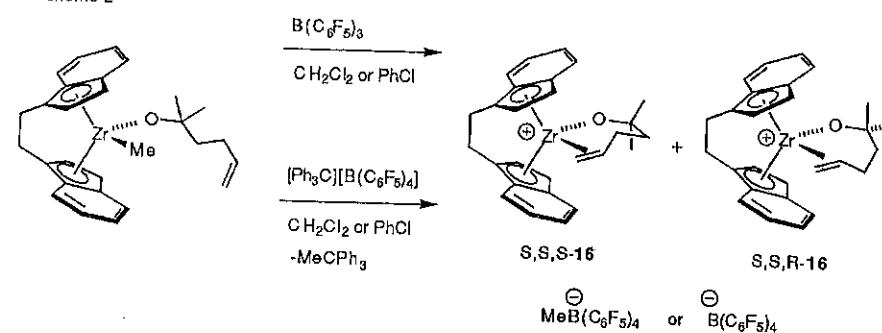
Chart II



The influence of chain length on olefin binding was probed by NMR studies of the reactions of 7 and 8 with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Complex 7, which contains a one carbon spacer between the alkoxide and vinyl functions reacts with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ to yield $\text{Cp}_2\text{Zr}^+(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\mu\text{-Me})\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (12, >95% NMR) in which the counterion rather than the olefin coordinates to Zr. The NMR parameters of the vinyl group of 12 are almost unchanged from those of the free olefin and 7; in contrast, the $\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ NMR parameters are significantly perturbed from the free anion values. Addition of THF to a CD_2Cl_2 solution of 12 causes the $\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ resonances to shift to the free anion values, consistent with the formation of THF adduct 13. In contrast, the reaction of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ with 8, in which the alkoxide and vinyl functions are linked by a three carbon tether, yields a mixture of olefin adduct 14a and $\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ adduct 14b (93%, NMR; 14a/14b = 1.2/1 at -90 °C) which exchange rapidly on the NMR time scale at 23 °C. Significantly, the NMR data for 14a are nearly identical to the data for 9, which establishes that the olefin binding in these species is not significantly constrained by the tether. Olefin dissociation is more favored for 14a than for 9 for entropic reasons.

Analogous chelated olefin adducts have been prepared with the *rac*-(EBI)Zr system in order to study the energetics of olefin binding to Zr(IV). As shown in Scheme 2, *rac*-(EBI)Zr(OCMe₂CH₂CH₂CH=CH₂)⁺ (16) is formed in 1/1 ratio of diastereomers as the $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ or $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ salts using the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ or $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ reagents.¹³ The NMR properties and X-ray structural data (Figure 1) for 16 establish that the olefin binds in an unsymmetrical manner as observed for 9. Detailed variable temperature NMR studies show that the olefin undergoes a face-exchange process via a simple dissociative mechanism, and provide a Zr-olefin bond dissociation enthalpy of $\Delta H_{\text{Zr-olefin}} = 18.1(5)$ kcal/mol. This value is substantially lower than metal-olefin bond energies (25 - 40 kcal/mol) observed for electron rich olefin complexes such as $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{ethylene})$, due to the lack of d- π^* backbonding. However, the $\Delta H_{\text{Zr-olefin}}$ value for 16 is higher than the ethylene binding enthalpy $\Delta H_{\text{Tl-ethylene}} = 11 - 15$ kcal/mol estimated by Wolczanski for the reactive intermediate $(\text{tBu}_3\text{SiO})_2\text{Ti}(\text{NSi}^t\text{Bu}_3)(\text{ethylene})$, presumably due the metal charge.¹⁴

Scheme 2



Summary and Future Work

This study of $\text{Cp}_2\text{Zr(OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\text{)}^+$ model systems provides a detailed picture of how olefins are activated for insertion upon binding to the $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}^+$ active species in metallocene polymerization catalysts, and a quantitative measure of the metal-olefin bond strength. We are currently using this approach to probe the influence of Cp_2Zr structure on olefin binding energies, in order to determine if polymerization activities correlate with metal-olefin bond strengths.

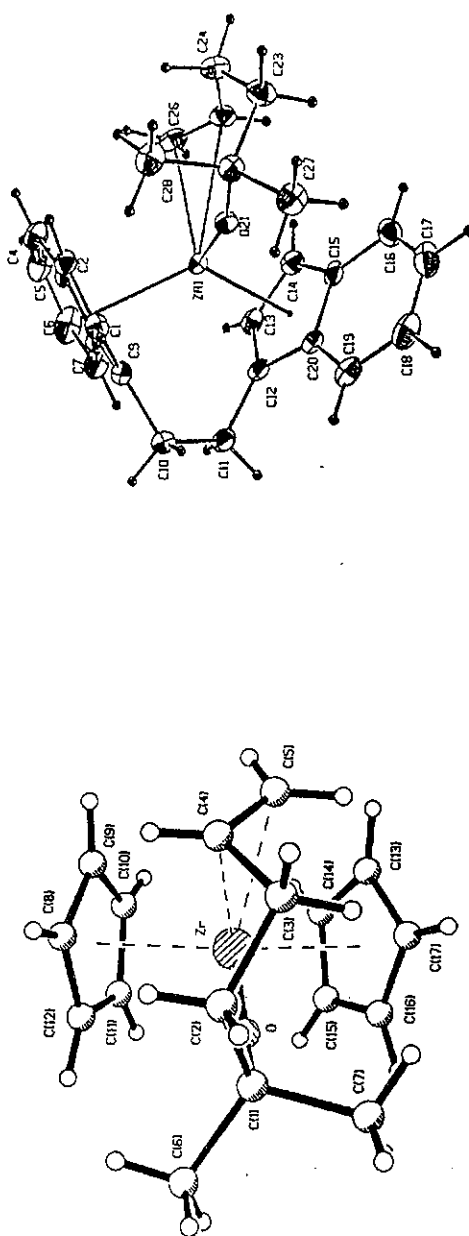
Acknowledgment

This work was supported by NSF grant CHE-9413022. The authors thank Professor Jeffrey Petersen (West Virginia University) for the crystallographic analysis of 9.

References

- ¹ (a) Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325. (b) Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57. (c) Elsch, J. J.; Piotrowski, A. M.; Brownstein, S. K.; Gabe, E. J.; Lee, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219. (d) Hlatky, G. G.; Turner, H. W.; Eckman, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728. (e) Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willett, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *109*, 7410. (f) Giannetti, E.; Nicoletti, G. M.; Mazzocchi, R. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2117. (g) Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. J.; Shilov, A. E. *J. Polym. Sci.* **1967**, *16*, 2333.
- ² The intermediate ethylene adduct $\text{Cp}^*\text{Co(P(OMe)}_3\text{)}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Et})^+$ was detected during ethylene polymerization by $\text{Cp}^*\text{Co(P(OMe)}_3\text{)}_2(\text{Et})^+$. Brookhart, M.; Volpe, A. F.; Lincoln, D. M.; Horvath, I. T.; Millar, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5634.
- ³ Leading reference: Guo, Z.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1424.
- ⁴ (a) Kress, J.; Osborn, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1585.

- ⁵ (a) Nolan, S. P.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8538. (b) Ballard, D. G. H.; Burnham, D. R.; Twose, D. L. *J. Catalysis* **1976**, *44*, 116.
- ⁶ Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Pollock, D. W.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9770.
- ⁷ Leading reference: Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91.
- ⁸ Wu, Z.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867.
- ⁹ Use of $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ for alkyl abstraction: Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015 and references therein.
- ¹⁰ Angle between planes Zr-C4-C5/O-Zr-olefin centroid: 39.5° site 1; 25.3° site 2.
- ¹¹ (a) Alt, H. G.; Denner, C. E.; Thewalt, U.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C83. (b) Negishi, E.; Choueiry, D.; Nguyen, T. B.; Swanson, D. R.; Suzuki, N.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9751.
- ¹² (a) Jordan, R. F.; Dasher, W. D.; Echols, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718. (b) Collins, S.; Koene, B. E.; Ramachandran, R.; Taylor, N. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2092. (c) Hong, Y.; Kuntz, B. A.; Collins, S. *Organometallics* **1993**, *12*, 964.
- ¹³ For use of CPh_3^+ reagents to generate $\text{Cp}_2\text{Zr(Me)}^+$ cations see Chien, J. C. W.; Tsai, W.; Rausch, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
- ¹⁴ Bennett, J. L.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179.



9

S,S,R-16

Figure 1. Molecular structures of the cations of $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (9) and the S,S,R diastereomer of $(\text{EBI})\text{Zr}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (16). The anions are normal and are deleted for clarity. Note the unsymmetrical binding of the pendant olefins in both structures. The stereochemical descriptors for 16 denote the configurations of the bridgehead carbons (C9, C12) and the internal olefin carbon (C25) respectively. Key bond distances (Å) for 9: Zr-C(5), 2.68(2); Zr-C(4), 2.89(2). Key bond distances (Å) for 16: Zr1-C25, 2.819(8); Zr1-C26, 2.634(5); C25-C26, 1.325(8).

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Zeolite Beta, a Versatile Catalyst in Organic Reactions

H. van Bekkum¹
P. J. Kunkeler¹
J. C. van der Waal¹

Resumo

Quite some organic conversions are nowadays revisited with regard to reactant choice, type of catalysis, reaction phase, optimal conditions, recycle of side products and auxiliaries, etc. With regard to catalyst recycle several homogeneous liquid phase processes are reconsidered. Here, biphasic liquid/liquid systems and heterogeneously catalyzed slurry reactions are options.

In the latter category zeolites and related materials are extensively studied. Progress is made in designing new efficient templates, in tuning zeolites, in understanding molecular traffic and in exploring new promising chemistry. The lecture will focus on the large pore zeolite beta and on the mesoporous MCM-41 material and their use in fine chemicals synthesis.

Zeolite beta, first synthesized in 1967 by Wadlinger et al. [1], is the only known high silica zeolite with a three-dimensional channel system containing 12-ring apertures. It took over 20 years to elucidate its structure [2,3]. The zeolite can be synthesized in a wide range of Si/Al ratios so that its hydrophilicity/hydrophobicity can easily be tuned. To date, Si/Al ratios between 4.5 and ∞ have been reported [4,5]. These unique properties make zeolite BEA an attractive and regenerable catalyst for many organic reactions. In addition, recent results indicate that some of the framework aluminum atoms in zeolite BEA can be transformed from tetrahedral to octahedral coordination upon exposure to oxygen ligands [6].

Generally beta synthesis [1] leads to tiny crystals, characterized by a large outer surface. To be able to distinguish between outer and inner surface catalysis two large probe molecules were developed [7] in our laboratory. Recently we succeeded in preparing beta crystals of several mm [8]. In addition, beta can be grown onto metal surfaces [9], leading to binderless structured catalysts.

Zeolite beta is developing to a major catalyst in organic conversion. An important petrochemical example is aromatic alkylation [10].

Also in fine chemicals synthesis beta more and more appears to be a versatile catalyst. Thus beta was the catalyst of choice in terpene hydroalkoxylation [11]. In our group beta was applied in indole synthesis [12], in aromatic acylation [13], in coumarin [14] and in dihydrocoumarin synthesis [15]. Some examples will be shown.

Recently [16] beta turned out to be a catalyst in the Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reduction of alkylcyclohexanones with secondary alcohols. In the reduction of 4-t-butylcyclohexanones an amazing stereoselectivity was displayed to the isomer of industrial relevance. This selectivity can be understood by considering the two transition states and their spatial demands.

Because the high stereoselectivity is obtained without passivation of the outer surface of beta,

¹Laboratory of Organic Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology

we conclude [17] that the particular Lewis sites exclusively occur in the micropores. The discovery of the M41S family of materials [18] opened the way to convert [19] more bulky organic reactants. Within the rapidly expanding patent and open literature the focus has so far been on the hexagonal phase type M41S materials denoted as MCM-41. Some geometric and compositional ranges, as they seem to be valid now, will be mentioned. MCM-41 materials as such are mildly acidic and mildly basic materials [20] which can catalyze organic reactions requiring such acidity or basicity. Some examples will be given, among which sugar alkylation. Alkylated mono- and disaccharides are gaining importance as a new class of "green" surfactants. Moreover they possess liquid crystalline properties. MCM-41 turned out to be the catalyst of choice for the conversion of fructose and fructose-type disaccharides into the 2-O-alkyl derivatives [21]. With strong acid catalysts, like sulfonic acids, homogeneous or as a resin, yields are low and the reaction towards furan derivatives prevails. MCM-41's mild acidity suffices to activate the fructose molecule. On the other hand glucose is not reactive in the presence of MCM-41. These reactivities can be related to the stability of the oxocarbenium ions formed in the alkylation process. MCM-41 materials may be engineered towards more strongly acidic [22] or basic [23] materials. Some examples of the use of such mesoporous materials in fine chemical synthesis will be mentioned.

References

1. R.L. Wadlinger, G.T. Kerr and E.J. Rosinski, US Pat., 3.308.069, 1967.
2. J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier and C.B. DeGruyter, Proc. R. Soc. Lond., A 420 (1988) 375.
3. J.B. Higgins, R.P. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr and W.J. Rohrbach, Zeolites 8 (1988) 446.
4. R.B. Borade and A. Clearfield, Microporous Mater. 5 (1996) 289.
5. J.C. van der Waal, M.S. Rigutto and H. van Bekkum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 1241.
6. E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau and F. Fajula, Appl. Catal. 72 (1991) 139.
7. E.J. Creghton, J.A. Elings, R.S. Downing, R.A. Sheldon and H. van Bekkum, Microporous Mater. 5 (1996) 299.
8. P.J. Kunkeler, D. Moeskops and H. van Bekkum, Microporous Mater., in the press
9. N. van der Puil, Thesis Delft University of Technology, 1997.
10. G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti and G. Terzoni, J. Catal. 157 (1995) 227.

11. K. Hensen, C. Mahaim and W.F. Hölderich, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 1133.
12. M.S. Rigutto, H.J.A. de Vries, S.R. Magill, A.J. Hoefnagel and H. van Bekkum, Stud. Surf. Sci. Catal. 78 (1993) 661.
13. A.J. Hoefnagel and H. van Bekkum, Appl. Catal. 97 (1993) 87.
14. A.J. Hoefnagel, E.A. Gunnewegh, R.S. Downing and H. van Bekkum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 225.
15. E.A. Gunnewegh, A.J. Hoefnagel and H. van Bekkum, J. Mol. Catal. 100 (1995) 87.
16. J.C. van der Waal, H. van Bekkum and J.M. Vital, J. Mol. Catal. 105 (1997) 185.
17. E.J. Creghton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing and H. van Bekkum, J. Mol. Catal. 115 (1997) 457.
18. R.J. Saxton, J.G. Zajacek and K.S. Wijesekera, Eur. Pat. 0.659.685 (1994).
19. J.C. van der Waal, P. Lin, M.S. Rigutto and H. van Bekkum, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 1093.
20. M.A. Cambor, M. Constantini, A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, C. Prieto and S. Valencia, Chem. Commun. (1996) 1339.
21. J.C. van der Waal, K. Tan and H. van Bekkum, Catal. Letters 41 (1996) 63.
22. J.C. van der Waal, P.J. Kunkeler, K. Tan and H. van Bekkum, J. Catal., submitted.
23. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel and J. Primo, J. Catal. 161 (1996) 713.
24. For a recent review, see A. Sayari, Stud. Surf. Sci. Catal. 102 (1996) 1.
25. A.T.J.W. de Goede, I.G. van der Leij, A.M. van der Heijden, F. van Rantwijk and H. van Bekkum, Eur. Pat. Appl. 95201325.8 (1995).
26. K.R. Kloetstra and H. van Bekkum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 1005.
27. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin and H. van Bekkum, Catal. Lett. 30 (1995) 241.
28. K.R. Kloetstra and H. van Bekkum, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 431.

Transformações Oxidativas de Compostos Orgânicos Catalisadas por Peneiras Moleculares Redox

Ulf Schuchardt¹
 Martin Wallau¹
 Wagner A. Carvalho¹

INTRODUÇÃO

As zeólitas e outras peneiras moleculares com estruturas similares (zeotipos)¹ podem ser consideradas como a "pedra filosofal" da química moderna. Elas são praticamente indispensáveis no refino de petróleo e na manufatura de produtos petroquímicos, onde são largamente empregadas como catalisadores ácidos sólidos.² Mais recentemente tem se explorado também seu uso na química fina.³ A utilidade das zeólitas e peneiras moleculares tem sido ampliada através da incorporação de metais redox em suas estruturas.⁴ As peneiras resultantes catalisam uma variedade de oxidações seletivas, em fase líquida, sob condições brandas.⁵ Suas variedades estruturais, incluindo a variação do metal redox, a incorporação de complexos metálicos e o tamanho e a polaridade dos poros (hidrofilicidade), permitem a obtenção de catalisadores sólidos feitos sob medida ("enzimas minerais") para oxidações em fase líquida com oxidantes limpos, como oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e alquil-hidroperóxidos. Assim, as peneiras moleculares redox têm um enorme potencial na síntese orgânica industrial, substituindo as oxidações tradicionais, que empregam sais de metais de transição em quantidades estequiométricas como oxidantes inorgânicos, como uma forma de proteção ao meio ambiente.

A primeira peneira molecular do tipo redox, a titanossilicita TS-1 ou Ti-ZSM-5, com diâmetro de poros (ϕ) de ca. 5,5 Å, foi desenvolvida nos anos 80 por pesquisadores da Enichem, Itália, e já é empregada em processos industriais como hidroxilação de fenol⁴ e amoxidação de cicloexanona para oxima de cicloexanona.⁶ No processo clássico da produção de oxima de cicloexanona, intermediário na produção de Nylon-6, a cicloexanona reage com uma solução aquosa de sulfato de amônio (2,7 ton $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /ton oxima),⁷ o que é evitado pelo uso de TS-1 como catalisador.

Neste artigo serão descritos a preparação de peneiras moleculares redox, os métodos geralmente usados para sua caracterização e a aplicação de peneiras moleculares redox na oxidação de cicloexano para cicloexanona, entre outros. Também serão brevemente discutidos alguns pontos que devem ser considerados na escolha de peneiras moleculares para aplicação como catalisadores na oxidação em fase líquida.

PREPARAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES REDOX

De modo geral, há três maneiras diferentes de gerar um sítio metálico ativo em uma estrutura zeolítica: o encapsulamento de um complexo orgânico metálico nas grandes cavidades das zeólitas,⁸ a troca dos cátions de compensação (geralmente sódio) por cátions de metais redox,⁹ e a substituição de átomos estruturais como Si e Al, por metais redox como Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co. De maneira geral, peneiras moleculares são preparadas através de géis aquosos que contêm uma fonte de elementos estruturais (Al, Si, P), um mineralizador (OH^- , F^-), regulando os processos

¹IO/UNICAMP

de dissolução e condensação durante a cristalização, e um agente direcionador (*template*), geralmente uma amina orgânica ou sal de amônio. Esses géis são cristalizados em autoclaves a temperaturas entre 353 e 473 K, por tempos variando entre algumas horas até algumas semanas.¹ As peneiras moleculares são, então, separadas por filtração, secas e calcinadas a temperaturas elevadas (773-873 K) para eliminar as moléculas do *template* incorporadas durante a síntese. Peneiras moleculares redox são preparadas por procedimento análogo, com adição de uma fonte de metal redox ao gel de síntese. A incorporação de elementos outros que Si, Al e P foi revisada, recentemente, por Bellussi e Rigutto⁴ e Pastore.¹⁰ Em nosso laboratório promovemos a incorporação de Ti^{4+} em aluminossilicato de estrutura BEA (zeólita β),¹¹ com ϕ de ca. 7,3 Å; aluminofosfato de estrutura VFI (VPI-5),¹² com ϕ de ca. 12,3 Å; silicatos de estrutura MFI (ZSM-5),¹³ com ϕ de ca. 5,5 Å, e do tipo MCM-41,¹⁴ com ϕ de ca. 40 Å. Também foram incorporados V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} em silicato de estrutura MTW (ZSM-12),¹⁵ com ϕ de ca. 6,1 Å; aluminofosfato de estrutura VFI,¹² e silicato do tipo MCM-41;¹⁴ de Co^{2+} em aluminofosfato de estrutura VFI,¹² e silicato do tipo MCM-41;¹⁴ e de Cr^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} em silicoaluminofosfato de estrutura FAU (SAPO-37),^{16,17} com ϕ de ca. 7,3 Å. Recentemente, preparamos zeólitas de estrutura FAU (zeólita Y) contendo cátions de terras raras, como Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Yb^{3+} , por troca iônica no estado sólido.¹⁸

CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES REDOX

Além dos métodos de análise elementar para determinar o teor de metal presente, as peneiras moleculares são caracterizadas por difração de raios-X, para determinar sua estrutura e grau de cristalinidade,¹ por espectroscopia na região do infravermelho para determinar os grupos funcionais da superfície,¹⁹ por adsorção de gases, para determinar o volume e a distribuição dos diâmetros dos poros e a área superficial,²⁰ por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)²¹ e por ressonância magnética nuclear no estado sólido, para determinar o micro-ambiente dos elementos incorporados nas peneiras moleculares.²² Especialmente para caracterização de peneiras moleculares redox, a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV/vis) e a ressonância paramagnética de elétrons (RPE) fornecem importantes informações sobre o número de oxidação e a coordenação dos metais redox incorporados nas mesmas.

Na Figura 1 são mostrados os espectros UV/vis obtidos para Ti-aluminossilicatos de estrutura BEA sintetizados por métodos diferentes (A e B).¹¹ A banda intensa em ca. 212 nm é atribuída a titânio isolado em coordenação tetraédrica e incorporado na estrutura,²³ como é mostrado na Figura 2. O alargamento desta banda, observado para a amostra B, indica a presença de Ti parcialmente aglomerado.²⁴ O ombro observado em ambas as amostras entre 250 e 300 nm é

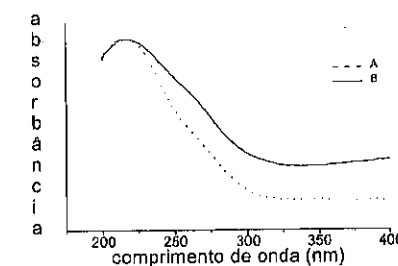


Figura 1 Espectros UV/vis dos Ti-aluminossilicatos de estrutura BEA.¹¹

atribuído por Geobaldo *et al.*²⁵ a Ti^{4+} incorporado em sítios defeituosos em coordenação octaédrica, com uma molécula de água na esfera de coordenação, como é mostrado na Figura 3. A ausência de bandas em torno de 330 nm exclui a presença de óxido de titânio (anatase) nas amostras.

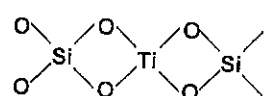


Figura 2 Ti em coordenação tetraédrica (substituição isomórfica).

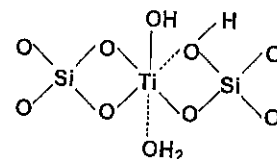


Figura 3 Ti em coordenação octaédrica em sítios defeituosos, com uma molécula de água adsorvida.

O espectro RPE de V-silicato com estrutura ZSM-12 é mostrado na Figura 4. Este espectro é semelhante àqueles obtidos por outros autores,^{4,26} e pode ser atribuído a cátions de vanadila isolados e coordenados aos sítios defeituosos da estrutura silicática, como é mostrado na Figura 5. Depois da calcinação nenhum sinal é observado por RPE, indicando a oxidação de V(IV) a V(V).

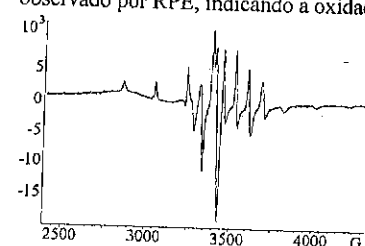


Figura 4 Espectro RPE do V-silicato de estrutura ZSM-12 não calcinado.¹⁵

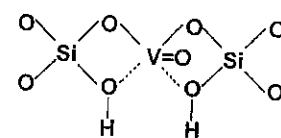


Figura 5 Cátion de vanadila coordenado a sítios defeituosos.

Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os espectros RPE obtidos para Cr-silicato de estrutura MTW antes e depois da calcinação, respectivamente.¹⁵

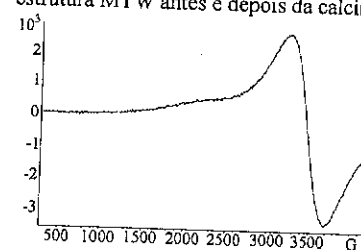


Figura 6 Espectro RPE do Cr-silicato da estrutura MTW não calcinado.¹⁵

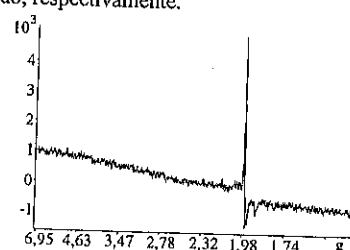


Figura 7 Espectro RPE do Cr-silicato da estrutura MTW calcinado.¹⁵

Para o Cr-silicato não calcinado (Figura 6) é observada a presença de Cr(III) isolado em coordenação octaédrica. Embora para metais incorporados na estrutura a coordenação tetraédrica seja esperada (vide Figura 2), a coordenação octaédrica

observado para o Cr pode ser explicada pela adsorção de duas moléculas de água em uma situação semelhante à do Ti, mostrada na Figura 3. Depois da calcinação, a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) é confirmada pela espectroscopia na região do UV/vis.¹⁵ Porém, o espectro de RPE do Cr-silicato, mostrado na Figura 7, revela a presença de uma pequena quantidade de Cr(V), assim como observado por Kucherov *et al.*²⁷ para Cr-silicato com estrutura ZSM-5. Os sinais a $g = 1,99$ e $1,91$ são atribuídos a Cr(V) em coordenação tetraédrica distorcida²⁷ e os sinais a $g = 1,98$ e $1,96$ são atribuídos a Cr(V) em coordenação pentavalente distorcida.²⁷ Cr(VI) sempre contém duas ligações Cr=O que não pertencem à rede e, assim, esta espécie só pode estar coordenada a sítios defeituosos, não havendo substituição isomórfica na rede da peneira molecular.⁵ Para os outros metais (Mn, Fe, Co) estudados em nosso laboratório, substituição isomórfica foi observada nos materiais não calcinados mas, depois da calcinação, observou-se a formação de óxidos de metais precipitados nos canais.^{14,15}

PENEIRAS MOLECULARES REDOX NA OXIDAÇÃO DE ALCANOS

Atividade de peneiras moleculares redox na oxidação de cicloexano

Em 1983, $2,8 \times 10^6$ tons de cicloexanol e cicloexanona foram consumidas na produção de ácido adípico e caprolactama, intermediários para a produção de Nylon-6,6 e Nylon-6.²⁸ Entretanto, para cada ton de cicloexanol e cicloexanona produzida, 30 ton de cicloexano devem ser reciclados e 0,25 ton de ácidos, neutralizados e descartados.²⁹ A adição de ácido bórico melhora a seletividade e a conversão do sistema,³⁰ mas formam-se grandes quantidades de sólidos, que devem ser separados e decompostos, e o ácido bórico deve ser reciclado. Outros métodos de oxidação utilizam peróxido de hidrogênio ou outras fontes de oxigênio ativo em fase homogênea, na presença de complexos de metais de transição como catalisadores.³¹ Nestes processos, ocorre a produção de efluentes aquosos contendo uma quantidade variável de sais metálicos.³² Por razões econômicas e de proteção ao meio ambiente, estes efluentes precisam ser separados e reciclados, o que nem sempre é possível. Em casos extremos, os sais metálicos necessitam ser eliminados por precipitação e descartados. A substituição desses processos por outros utilizando catalisadores heterogêneos evitaria a formação de efluentes e a separação dos sólidos.

Em nosso laboratório estudamos a oxidação de cicloexano, catalisada por peneiras moleculares redox, com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução aquosa (30%), ou *tert*-butil-hidroperóxido (TBHP) dissolvido em cicloexano como oxidante. Os resultados são mostrados na Tabela 1. Além de alguns traços de cicloexeno (eno), cicloexanona (ona) e cicloexanol (ol) foram os produtos obtidos com metalo(alumino)silicatos como catalisadores. Com os metaloaluminofosfatos de estrutura VFI uma maior quantidade de cicloexeno foi formada, provavelmente pela desidratação do cicloexanol catalisada por grupos ácidos (P-OH) na superfície dos canais. Os resultados revelam que o Ti-ZSM-5, devido ao diâmetro pequeno de seus canais, não permite a oxidação com oxidantes volumosos como o TBHP. Para os metaloaluminofosfatos com estrutura VPI-5, H_2O_2 aquoso não pode ser utilizado como oxidante, porque nas condições da reação a presença de água causaria a transformação da estrutura VPI-5 em $AlPO_4$ -8³³ ($\phi = 8,7 \text{ \AA}$), resultando na desativação do catalisador.

Tabela 1 Oxidação de cicloexano catalisada por peneiras moleculares redox.

catalisador	oxidante	solvente	ona (mmol)	ol (mmol)	eno (mmol)	NTO ^a	lixiv. (%)
Ti-ZSM-5 ^{1,13}	H ₂ O ₂	acetona	1,6	1,2	n.d.	76	0
Ti-ZSM-5	TBHP	não houve reação com TBHP como oxidante					
V-ZSM-12 ^{1,15}	H ₂ O ₂	acetona	0,3	0,2	n.d.	89	53
V-ZSM-12 ^{1,34}	TBHP	acetona	0,3	0,2	n.d.	89	15
Cr-ZSM-12 ^{1,15}	H ₂ O ₂	acetona	1,0	0,5	n.d.	53	37
Cr-ZSM-12 ^{1,34}	TBHP	acetona	0,5	0,2	n.d.	22	67
Mn-ZSM-12 ^{1,15}	H ₂ O ₂	acetona	0,07	0,01	n.d.	4	99
Mn-ZSM-12 ^{1,34}	TBHP	acetona	0,4	0,2	n.d.	28	n.d.
Fe-ZSM-12 ^{1,15}	H ₂ O ₂	acetona	0,07	0,06	n.d.	2	63
Fe-ZSM-12 ^{1,34}	TBHP	acetona	0,22	0,16	n.d.	6	n.d.
Ti-β ^{1,11}	H ₂ O ₂	acetonitrila	0,8	0,7	n.d.	25	2 ^{††}
Ti-β ^{1,11}	TBHP	acetonitrila	1,1	0,6	n.d.	27	20
Ti-VPI-5 ^{8,12}	TBHP	cicloexano	0,12	0,03	0,20	6	n.d.
V-VPI-5 ^{8,12}	TBHP	cicloexano	7,2	0,47	0,35	281	15
Cr-VPI-5 ^{8,12}	TBHP	cicloexano	5,7	0,54	0,65	418	3 ^{††}
Mn-VPI-5 ^{8,12}	TBHP	cicloexano	0,10	0,01	0,24	11	n.d.
Fe-VPI-5 ^{8,12}	TBHP	cicloexano	0,11	0,08	0,23	11	n.d.
Co-VPI-5 ^{11,12}	25 bar O ₂	cicloexano	0,14	0,02	0,28	13	n.d.
Cr-APSO-37 ^{1,17}	H ₂ O ₂	acetonitrila	1,5	0,1	0	388	n.d.
Ce-Y ^{8,18}	TBHP	cicloexano	3,05	1,56	0	81	n.d.
Nd-Y ^{8,18}	TBHP	cicloexano	0,98	0,37	0	24	n.d.
Sm-Y ^{8,18}	TBHP	cicloexano	0,39	0,65	0	18	n.d.
Yb-Y ^{8,18}	TBHP	cicloexano	1,70	1,13	0	50	n.d.
Ti-MCM-41 ^{1,14}	H ₂ O ₂	acetona	0,9	0,4	n.d.	42	2 ^{††}
Ti-MCM-41 ^{1,14}	TBHP	acetona	0,3	0,3	n.d.	19	7 ^{††}
V-MCM-41 ^{1,14}	H ₂ O ₂	acetona	1,2	0,9	n.d.	274	27
V-MCM-41 ^{1,14}	TBHP	acetona	3,8	2,4	n.d.	808	31
Cr-MCM-41 ^{1,14}	H ₂ O ₂	acetona	1,6	0,9	n.d.	118	28
Cr-MCM-41 ^{1,14}	TBHP	acetona	3,8	1,0	n.d.	227	28
Mn-MCM-41 ^{1,14}	H ₂ O ₂	acetona	0,7	0,6	n.d.	61	29
Mn-MCM-41 ^{1,14}	TBHP	acetona	0,3	0,2	n.d.	23	14
Fe-MCM-41 ^{1,14}	H ₂ O ₂	acetona	0,7	0,8	n.d.	51	31
Fe-MCM-41 ^{1,14}	TBHP	acetona	0,6	0,6	n.d.	40	62
Co-MCM-41 ^{1,14}	H ₂ O ₂	acetona	0,9	0,6	n.d.	41	70
Co-MCM-41 ^{1,14}	TBHP	acetona	1,3	0,6	n.d.	51	70

T = 373 K, t = 12 h; [†]T = 353 K, t = 24 h; [‡]T = 373 K, t = 24 h; [§]T = 343 K, t = 24 h; ^{||}T = 383 K, t = 24 h; ^{††}na faixa de erro, relação solvente/cicloexano/oxidante = 15/2/2 (v/v/v); n.d. = não determinado; ^amol de produtos oxidados/mol de catalisador.

Para as peneiras moleculares redox contendo Ti, observamos que Ti-ZSM-5, apesar de seu diâmetro pequeno (5,5 Å), é mais ativo que Ti-β (7,3 Å), Ti-VPI-5 (12,3 Å) e Ti-MCM-41 (ca. 40 Å). Este fenômeno pode ser explicado pela maior hidrofilicidade desses catalisadores³ com poros maiores. A maior hidrofilicidade causa

não só a desativação do catalisador por adsorção de água, mas também dificulta a adsorção do substrato hidrofóbico e a dessorção dos produtos polares.

O fato de uma hidrofilicidade menor aumentar a atividade do catalisador é ilustrado pelo exemplo de Ti-β com diferentes teores de Al na estrutura. Nas mesmas condições Ti-β com relação Si/Al igual a 400, que é menos hidrofílico,³⁵ mostra um número de *turnover* (NTO) de 35, enquanto Ti-β mais hidrofílico (Si/Al = 90) mostra um NTO de 12.⁴¹ Dos outros metais, V e Cr mostram uma atividade superior à dos outros catalisadores, enquanto que as atividades dos catalisadores contendo Mn, Fe ou Co são comparáveis ou menores do que as atividades observadas com os catalisadores contendo Ti. Porém, com exceção de Ti-ZSM-5, de Ti-β com H₂O₂ como oxidante e de Cr-VPI-5, os demais catalisadores não são estáveis em relação à lixiviação do metal, o que indica a ocorrência de catálise homogênea.

Estabilidade de peneiras moleculares redox

Para avaliar a estabilidade e confirmar a ocorrência de catálise homogênea, os catalisadores Ti-, V- e Cr-MCM-41 foram submetidos às condições reacionais, exceto pela adição de cicloexano. Após separação do catalisador, a cada fase líquida foram adicionados cicloexano e H₂O₂, e aos catalisadores recuperados foram adicionados novamente o solvente, cicloexano e H₂O₂. Todos os sistemas foram então submetidos às condições reacionais. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 Oxidação de cicloexano catalisada por M-MCM-41 tratado com H₂O₂.¹⁴

metal	lixiviação ^a (%)	ona (mmol)	ol (mmol)	NTO	lixiv. ^b (%)
Ti	1 [†]	0,8	0,5	41	2 [†]
fase líq.	-	0,1	0,1	-	-
V	19	0,8	0,2	139	32
fase líq.	-	0,5	0,3	-	-
Cr	59	1,1	0,3	167	22
fase líq.	-	0,4	0,8	-	-

^aapós tratamento com H₂O₂; ^bapós reação catalítica; [†]na faixa de erro.

Observa-se a diminuição drástica do teor do metal e uma queda de atividade para V- e Cr-MCM-41 após o tratamento com H₂O₂. A soma dos produtos obtidos com a fase líquida e com o catalisador tratado é equivalente aos resultados fornecidos pelos catalisadores originais (vide Tabela 1), demonstrando que parte dos produtos é formada através da catálise homogênea. Apenas para Ti-MCM-41 não há perda significativa de metal durante o tratamento e a atividade do catalisador é a mesma do catalisador original (vide Tabela 1). A atividade permanece estável em pelo menos quatro reciclagens, indicando que Ti-MCM-41 age basicamente como um catalisador heterogêneo.

Nas Figuras 8 e 9 encontram-se os resultados da reciclagem do V- e do Cr-ZSM-12, respectivamente. Observamos, para ambos os catalisadores, uma diminuição da atividade depois da primeira reação, permanecendo estável nas reações seguintes. Isto se deve ao fato dos óxidos dos metais precipitados nos canais durante a calcinação¹⁵ serem extraídos na primeira reação, contribuindo para a catálise homogênea.

Lempers e Sheldon³⁶ mostraram, recentemente, que um teor de metal e uma atividade estável do catalisador não são suficientes para excluir a ocorrência de catálise homogênea.

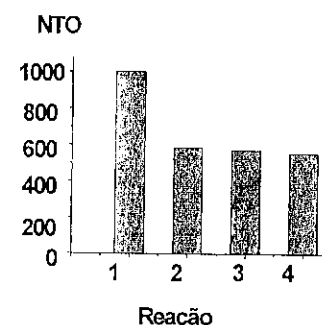


Figura 8 Reciclagem de V-ZSM-12 na oxidação de cicloexano ($T = 373\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).³¹

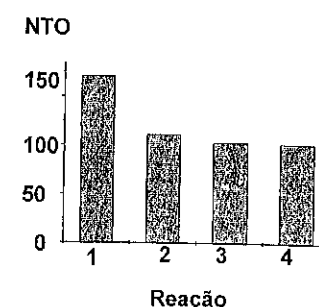


Figura 9 Reciclagem de Cr-ZSM-12 na oxidação de cicloexano ($T = 353\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).³⁴

Os principais fatos envolvidos nesta constatação são:

- se a lixiviação de todos elementos (*e.g.* Si, Al, P, Cr, *etc.*) acontece em proporções iguais, a análise elementar não revela a lixiviação;
- se o metal lixiviado é precipitado na superfície do catalisador durante o resfriamento da mistura reacional, a análise elementar não revela uma diferença entre o catalisador original e o catalisador recuperado;
- se a quantidade de metal lixiviado, que pode ter um efeito bastante significativo na catálise, é muito pequena, a análise elementar também não revela a ocorrência da catálise homogênea.

Aqueles autores³⁶ propõem que a prova suficiente para excluir a ocorrência de catálise homogênea é a separação do catalisador da mistura reacional a quente, enquanto o sistema ainda é ativo (*e.g.* antes da reação terminar). Se depois da separação a mistura reacional ainda mostrar atividade, conclui-se que há catálise homogênea.

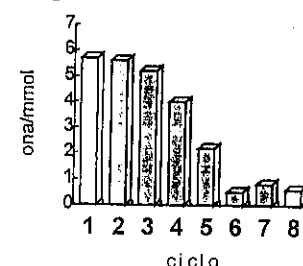


Figura 10 Formação de cicloexanona na reciclagem de Cr-VPI-5 (oxidação de cicloexano, $T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).

catalisador, a mistura reacional ainda possui atividade, indicando que traços de Cr lixiviado durante a reação são responsáveis, pelo menos parcialmente, pela atividade observada. Lempers e Sheldon³⁶ demonstraram que o oxidante (TBHP) é

responsável pela lixiviação do metal. Mesmo se o substrato for grande demais para entrar no canal, ele é oxidado pelo TBHP na presença de Cr-APO-5. Por outro lado, se o oxidante for grande demais, não há lixiviação do Cr nem oxidação de qualquer substrato.

Tudo indica que o único metal que normalmente não sofre lixiviação é o Ti. Porém, se o Ti não for isomorficamente incorporado na estrutura, também ocorre lixiviação durante a reação, como mostrado pela diferença dos resultados obtidos com Ti- β preparada pelos métodos A e B (vide Figuras 2 e 3). Mesmo se o Ti for incorporado isomorficamente, ele pode sofrer lixiviação na presença de nucleófilos muito fortes. Observamos isto na reciclagem de Ti-ZSM-5, onde ocorre a formação de ácido adípico pela sobre-oxidação da cicloexanona, que então complexa o Ti e o retira da estrutura.³⁷

Influência do solvente e da temperatura

A Tabela 3 mostra os resultados da oxidação de cicloexano catalisada por Ti- β em diferentes solventes e temperaturas. Os resultados revelam que o melhor solvente é a acetonitrila, de natureza mais polar, em concordância com um certo caráter hidrofílico conferido a Ti- β pela presença de Al. Corma *et al.*³⁸ verificaram que acetonitrila é o melhor solvente para a oxidação de olefinas e álcoois em presença de Ti- β , e explicaram este fato pelo aumento da concentração de substrato nos poros hidrofílicos com o aumento da polaridade do solvente. Os resultados também mostram que, à temperatura baixa (80°C), o Ti é lixiviado. Esta lixiviação é menor para acetonitrila como solvente e diminui com o aumento da temperatura. Provavelmente a lixiviação, causada pela complexação do Ti pelo H_2O_2 , depende da concentração de oxidante e de substrato nos poros. O aumento da temperatura, que aumenta a hidrofobicidade do catalisador,³⁵ e o uso de um solvente mais polar aumentam a concentração de substrato e diminuem a concentração de oxidante nos poros, resultando numa reação mais rápida e numa maior estabilidade do catalisador. Nestas condições, Ti- β pode ser reciclada pelo menos quatro vezes sem perda da atividade.¹¹ Porém, comparando-se com o resultado obtido na oxidação de cicloexano catalisada pela TS-1,¹¹ mostrado na Tabela 1, a atividade de Ti- β , que contém poros grandes (\varnothing ca. $7,3\text{ \AA}$), é menor na oxidação de cicloexano que a atividade de TS-1, que contém poros médios (\varnothing ca. $5,5\text{ \AA}$).

Tabela 3 Oxidação de cicloexano catalisada por Ti- β a temperaturas e solventes diferentes.¹¹

solvente	T (K)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	lixiviação (%)
acetona	353	0,19	0,23	7	44
acetonitrila	353	0,09	0,62	12	28
acetonitrila	373	0,84	0,74	25	2*

* na faixa de erro.

A necessidade de manter a concentração de substrato alta e de oxidante baixa nos poros para evitar a lixiviação do metal, sugere que se trabalhe com o substrato como solvente e dosagem contínua do oxidante durante a reação.

Oxidação de moléculas maiores

Os resultados da oxidação de cicloalcanos com diferentes diâmetros são mostrados na Tabela 4. Devido a seu diâmetro pequeno, Ti-ZSM-5 não permite a oxidação de moléculas com diâmetros maior que 6 Å. Por outro lado, os catalisadores com diâmetros maiores, como Ti-β e Cr-VPI-5, se mostram ativos na oxidação de moléculas grandes. É interessante notar que a atividade dos catalisadores aumenta com o diâmetro do substrato. O fato da atividade do catalisador ser maior se o diâmetro cinético do substrato e o diâmetro dos poros são semelhantes indica que, para essas "enzimas minerais",⁵ o substrato e o oxidante devem ser acomodados nos canais com alta especificidade, sem espaço para moléculas de solvente. Este princípio de "chave e fechadura", também conhecido para enzimas, facilita a reação porque não é necessário sobrepor a energia de solvatação, o que torna a reação comparável a uma reação em fase gasosa.

Tabela 4 Oxidação de ciclohexano (C₆H₁₂), decalina (C₁₀H₁₈) e ciclododecano (C₁₂H₂₄).

catalisador	substrato	ona (mmol)	ol (mmol)	NTO
Ti-ZSM-5 ^{13,*}	C ₆ H ₁₂	1,6	1,2	76
Ti-BEA ^{11,*}	C ₆ H ₁₂	0,8	0,7	25
Ti-BEA ^{11,†}	C ₁₂ H ₂₄	2,3	1,5	64
		ona (%)	ol (%)	conv. (%)
Cr-VPI-5 ^{12,‡}	C ₆ H ₁₂	85	10	4
Cr-VPI-5 ^{12,§}	C ₁₀ H ₁₈	15	64	5
Cr-VPI-5 ^{12,§}	C ₁₂ H ₂₄ ^{**}	85	3	25

^{*}T = 373 K, solvente = acetona, oxidante = H₂O₂; [†]T = 373 K, solvente = acetonitrila, oxidante = H₂O₂; [‡]T = 373 K, solvente = metilacetona, oxidante = H₂O₂; [§]T = 343 K, oxidante = TBHP; ^{**}13% de ácido dodecanodíico.

ESCOLHA DA PENEIRA MOLECULAR, DO SOLVENTE, DO METAL REDOX E DO OXIDANTE

Os resultados descritos mostram que a estrutura da peneira molecular a ser usada é determinada pelas dimensões das moléculas do substrato, do produto e do oxidante. A peneira molecular deve permitir a acomodação do substrato e do oxidante sem espaço para moléculas do solvente, porque só neste caso a reação é comparável a uma reação em fase gasosa e acontece com maior facilidade. Por isso, o diâmetro dos poros e o diâmetro cinético do substrato devem ser semelhantes. Os diâmetros dos poros das peneiras moleculares podem ser encontrados no "Atlas of Zeolite Structure Types"¹⁹ e os diâmetros cinéticos de algumas moléculas orgânicas são citados na monografia de Szostak.¹

A peneira molecular pode ser considerada como um segundo solvente, capaz de extrair seletivamente o substrato. A seletividade da peneira molecular é determinada pela polaridade (hidrofilicidade); e.g. para uma peneira molecular hidrofóbica como um metalossilicato, ocorre adsorção seletiva de hidrocarbonetos apolares. Isso é muito importante na oxidação de alcanos, onde os produtos de oxidação (álcoois, aldeídos e cetonas) são mais reativos que o substrato. Por isso, em solução homogênea é impossível obter alta seletividade para esses produtos. O uso de

uma peneira molecular hidrofóbica, onde esses produtos polares são desorvidos facilmente, aumenta a seletividade. Mais uma vantagem das peneiras moleculares hidrofóbicas é a possibilidade de uso de H₂O₂ em solução aquosa como oxidante. Em fase homogênea, a presença de água desativa o catalisador, enquanto a peneira molecular hidrofóbica adsorve o substrato e o oxidante preferencialmente nos poros sem interferência da água. Uma discussão detalhada encontra-se no artigo de revisão de Arends *et al.*⁵

Na escolha do oxidante, fatores econômicos e ecológicos devem ser considerados. O oxidante deve conter uma alta porcentagem de oxigênio ativo, e os co-produtos devem ser inofensivos e/ou a reciclagem deve ser fácil.³² Exemplos de oxidantes que cumprem esses critérios são oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos, como *tert*-butil-hidroperóxido. A escolha do oxidante também é influenciada pelo mecanismo de oxidação envolvido. Em geral, existem três tipos de mecanismos para a oxidação:³²

- autooxidação em cadeia;
- oxidação de substratos coordenados, seguida pela reoxidação do íon do metal reduzido;
- transferência catalítica de oxigênio.

Metais como Co e Mn são os catalisadores mais ativos na autooxidação em cadeia com oxigênio molecular. O mecanismo da autooxidação de hidrocarbonetos catalisada por Co envolve radicais alquiloxi e alquilperoxi como intermediários e supõe-se que com os catalisadores heterogêneos o mesmo mecanismo esteja envolvido.

A transferência catalítica de oxigênio envolve a reação de um doador de oxigênio, e.g. H₂O₂ ou RO₂H, com um substrato orgânico na presença de um catalisador metálico. Os oxidantes ativos nesses processos são espécies oxometálicas ou peroxometálicas,³² representadas na Figura 11. Ti, Zr, Mo e W envolvem intermediários peroxometálicos, enquanto Cr, Mn e Fe envolvem intermediários oxometálicos. Outros elementos como V, dependendo do substrato, envolvem intermediários oxo- ou peroxometálicos.³²

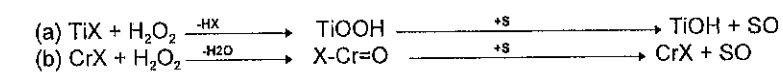


Figura 11 Mecanismo peroxometálico (a) e oxometálico (b).

A maior diferença entre os mecanismos é que no mecanismo peroxometálico não há uma mudança no estado de oxidação do metal, enquanto no mecanismo oxometálico o metal sofre uma redução e é reoxidado pelo doador de oxigênio. Nesta redução, o substrato oxidado pode ser formado diretamente ou por intermédio de um radical que reage com o oxigênio molecular. Em contrapartida, o mecanismo peroxometálico é de natureza heterolítica, e requer doadores de oxigênio como H₂O₂ e RO₂H. Uma discussão mais detalhada encontra-se no artigo de Arends *et al.*⁵

CONCLUSÕES

Esperamos que essa revisão tenha mostrado o grande potencial de peneiras moleculares redox na síntese orgânica. Além da oxidação de alcanos, peneiras moleculares são capazes de catalisar a oxidação de alcenos,⁵ moléculas aromáticas,⁵

álcoois,⁵ aminas,⁵ sulfetos⁵ e outros grupos funcionais como por exemplo ligações C=N.⁵ Esses catalisadores permitem o uso de oxidantes limpos como H₂O₂, RO₂H e O₂ sob condições brandas. O diâmetro de poros e a polaridade de peneiras moleculares redox podem ser variados numa grande faixa, permitindo a preparação de catalisadores sob medida.

Porém, só para Ti-ZSM-5 existe experiência na aplicação industrial e sobre sua estabilidade a longo prazo. Para os outros metais existem fortes dúvidas se a catálise é realmente heterogênea ou se a atividade observada para esses catalisadores é causada por espécies de metal lixiviadas durante a reação.³⁶ Por isso, é recomendado testar a heterogeneidade da reação como descrito por Lempers e Sheldon.³⁶ É suposto que catalisadores do tipo "ship-in-the bottle"³⁸ possuem uma maior estabilidade contra a lixiviação. Esses catalisadores também mostram alta estereo- e regioseletividade⁵ e, recentemente, a incorporação de um complexo de molibdênio quiral, que permite a epoxidação assimétrica, foi descrito.⁴⁰ Isso mostra que, a princípio, as peneiras moleculares redox permitem a preparação de catalisadores biomiméticos que podem ser considerados como "enzimas minerais".

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP. Os autores agradecem as bolsas concedidas pelo CNPq. A intensa colaboração com o grupo do Prof. Roger A. Sheldon, Delft University of Technology, foi importante para a realização deste trabalho. Agradecemos aos Professores Antônio S. Mangrich (UFPR) e Douglas W. Franco (USP - São Carlos) pelas análises de RPE realizadas.

REFERÊNCIAS

- ¹ R. Szostak, *Molecular Sieves*, van Nostrand, New York, 1989.
- ² E. Roland, P. Kleinschmitt, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (B. Elvers, S. Hawkins eds.), vol. A 28, VCH, Weinheim, 1996, p. 497-504.
- ³ P.B. Venuto, *Microporous Mater.* 1994, 2, 297.
- ⁴ G. Bellussi, M.S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 85, 117.
- ⁵ I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* 1997, 109, no prelo.
- ⁶ D. Höncke, A. Seidel-Morgenstern, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1996, 44, 214.
- ⁷ J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, W.C. Morran, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (B. Elvers, S. Hawkins eds.), vol. A 5, VCH, Weinheim, 1986, p. 34.
- ⁸ K.J. Balkus, Jr., A.G. Gabrielov, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1995, 21, 159.
- ⁹ A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, *J. Mol. Catal.* 1994, 90, 323.
- ¹⁰ H.O. Pastore, *Química Nova* 1996, 19, 372.
- ¹¹ M.L.S. Corrêa, T.F. Parreira, M. Wallau, U. Schuchardt, *Anais da ABQ* 1997, no prelo.
- ¹² F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* 1997, 117, 405.
- ¹³ E.V. Spinacé, H.O. Pastore, U. Schuchardt, *J. Catal.* 1995, 157, 631.
- ¹⁴ W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites*, submetido para publicação.

- ¹⁵ M.L.S. Corrêa, M. Wallau, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 277.
- ¹⁶ E.V. Spinacé, D. Cardoso, U. Schuchardt, *Zeolites*, submetido para publicação.
- ¹⁷ E.V. Spinacé, D. Cardoso, U. Schuchardt, *Anais do 92 Congresso Brasileiro de Catálise* 1997.
- ¹⁸ E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, aceito para apresentação no 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, San Diego 1997.
- ¹⁹ H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 65, 133.
- ²⁰ S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
- ²¹ M. Stöcker, *Microporous Mater.* 1996, 6, 235.
- ²² M. Stöcker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 85, 429.
- ²³ M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 48, 133.
- ²⁴ A. Tuel, *Zeolites* 1995, 15, 236.
- ²⁵ F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, G. Petrini, *Catal. Lett.* 1992, 16, 109.
- ²⁶ I.L. Moudrakovsky, A. Sayari, C.I. Rateliffé, J.A. Ripmeester, K.F. Preston, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 10895.
- ²⁷ A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, G.K. Beyer, G. Borbely, *Zeolites* 1995, 15, 431.
- ²⁸ M.T. Musser, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (B. Elvers, S. Hawkins eds.), vol. A 8, VCH, Weinheim, 1987, p. 217.
- ²⁹ U. Schuchardt, C.E.Z. Krähenbühl, W.A. Carvalho, *Synlett* 1993, 713.
- ³⁰ S. Ciborowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 66, 623.
- ³¹ R.A. Sheldon, J.D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 82, 515.
- ³² R.A. Sheldon, *Chemtech* 1991, 21, 566.
- ³³ W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger, B. Zibrowius, *Zeolites* 1992, 12, 2.
- ³⁴ M.L.S. Corrêa, Tese de doutorado, UNICAMP, em preparação.
- ³⁵ R. Gläser, R. Roesky, T. Boger, G. Eigenberger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 695.
- ³⁶ H.E.B. Lempers, R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 1061.
- ³⁷ E.V. Spinacé, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1995.
- ³⁸ A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, *J. Catal.* 1996, 161, 11.
- ³⁹ W.M. Meier, D.H. Olson, C. Baelechner, *Zeolites* 1996, 17, 1.
- ⁴⁰ A. Corma, A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Mol. Catal. A* 1996, 107, 225.

Infrared Studies of Active Sites and Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis

Jean-Claude Lavalley¹
 Sophie Jolly¹
 Frédéric Thibault-Starzyk¹
 Jacques Saussey¹

ABSTRACT

An IR cell which can be used, in heterogeneous catalysis, as a continuous flow reactor up to 3 MPa and 400°C is described. It is coupled to an on-line gas chromatograph for product analysis. It simultaneously allows recording the IR spectra of adsorbed species during the reaction, and measuring the catalyst activity. Results relative to n-hexane cracking and cyclohexene conversion on dealuminated HY zeolites show that FTIR spectroscopy can significantly contribute to the understanding of the processes (active sites, deactivation) involved in both reactions. Intermediate carbenium species involved in cyclohexene conversion can be evidenced from static IR studies through their complexation under the form of nitrilium ions with acetonitrile. Other examples are relative to methanol synthesis and the SCR of NO by propane in oxygen excess on H-Cu-ZSM-5.

INTRODUCTION

In heterogeneous catalysis the interaction between the catalyst surface and the reactant molecules occurs on specified sites named active sites. To improve the performances of the existing catalysts or to develop new ones, it is very important to characterize the active sites (nature, strength, number, local arrangement...) and their role in the activation of the reactants in order to define reaction pathways and mechanisms.

Infrared spectroscopy is one of the most widely and successfully used techniques to determine the nature of surface adsorption sites and the structure of adsorbed species in heterogeneous catalysis. Spectra are generally recorded at room temperature under static conditions, i.e. far away from the real catalyst working conditions. As we will see in the present paper, information then obtained can be very helpful to characterize the adsorption sites or intermediate species. Nevertheless, collection of spectra under conditions close to those relative to the working catalyst gives invaluable information on the catalyst ageing allowing to specify, in special cases, the active sites. However, in our opinion, the best method to study such sites is their poisoning by a specific probe molecule : its adsorption sites can be determined in situ by IR spectroscopy whereas its effect on the catalytic activity and selectivity is concomitantly measured from chromatographic data.

After the description of the IR cell which is used as a flow reactor up to 3 MPa and 400°C in our laboratory, we report some applications related to hydrocarbon reactions on H-zeolites (n-hexane cracking, cyclohexene transformation). Some other examples are also mentioned at the end of this paper.

¹Catalyse et Spectrochimie - ISMRA-Universite de Caen

EXPERIMENTAL

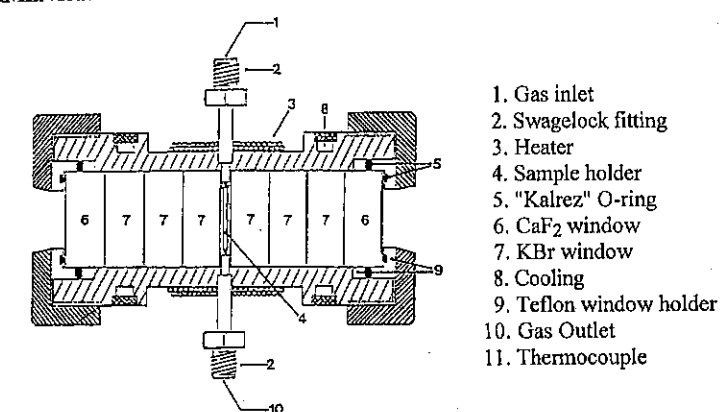
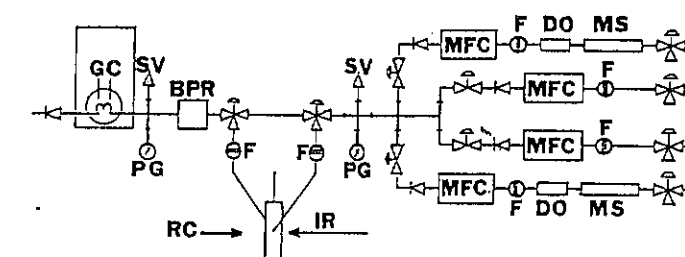


Figure 1 - Reactor cell

The infrared reactor (Figure 1) is made of stainless steel tubing with two CaF₂ windows sealed in two Teflon holders with a Kalrez O-ring for each window (1). KBr rods are placed in the cell to minimize the dead space (0.12 cm³). A thermocouple is fixed on the upper side of the cell by a swagelock fitting and is located in the sample holder. The sample is pressed into self-supporting disks 16 mm in diameter and 0.2 mm thick, weighing 15 mg and held with a stainless steel sample holder.

The reaction gases are introduced from one side of the sample holder. They are diverted onto both faces of the catalyst and evacuated on the other side.

The reactor cell is installed in a Nicolet interferometer sample compartment. It is coupled to a gas chromatograph allowing automatic gas sampling, and to a continuous flow system, described in Figure 2, designed for catalytic studies at pressures from 0.1 to 3 MPa. The complete system is characterized by a very low dead volume.



MFC, Mass flow controller
 DO, Deoxygen trap
 MS, Molecular sieve trap
 F : Filter
 PG, Pressure gauge
 SV, Safety valve
 RC, Reactor cell
 BPR, Back pressure regulator
 GC, Gas chromatography

Figure 2 - Flow system

The gas chromatograph collection can be performed every 30 seconds. Generally the IR spectra are obtained every 4 seconds by averaging 5 interferograms.

RESULTS

I - Hydrocarbon conversions on H-zeolites

The aim of this study was the determination of the strength of Brönsted acid sites required for two different reactions :

- n-hexane cracking, a demanding reaction
- cyclohexene conversion, a facile reaction.

I-1 - Choice of the catalysts

To achieve this study, two dealuminated HY samples have been used (2), both prepared from a NH_4Y zeolite ($\text{Si}/\text{Al} = 2.72$) modified by either an ammonium hexafluorosilicate treatment leading to HYi (isomorphic substituted sample ; $\frac{\text{Si}}{\text{Al}_{\text{tot}}} = 5.53$, $\frac{\text{Si}}{\text{Al}_{\text{IV}}} = 5.54$) or by a hydrothermal treatment at 550°C followed by acid leaching (HCl , 1N). The sample so obtained, named HY_{SA} , presents extraframework aluminum species ($\frac{\text{Si}}{\text{Al}_{\text{tot}}} = 6.41$, $\frac{\text{Si}}{\text{Al}_{\text{IV}}} = 11.2$).

The spectra of the activated zeolites, recorded at 400°C under N_2 flow, are compared in figure 3.

That of HYi presents the three classical $\nu(\text{OH})$ bands assigned to terminal silanols (weak, 3732 cm^{-1}) and structural bridged OH groups (HF 3622 cm^{-1} , LF 3547 cm^{-1}). As for HY_{SA} , an additional band resulting from extra-framework materials is observed near 3593 cm^{-1} . It is situated at 3600 cm^{-1} when the spectra are recorded at room temperature and called hereafter the 3600 cm^{-1} band. It has been assigned to framework OH groups perturbed by extraframework aluminum species (3). Moreover, Figure 3 shows that a strong silanol band occurs in the case of HY_{SA} due to the presence of silica-alumina and silica debris.

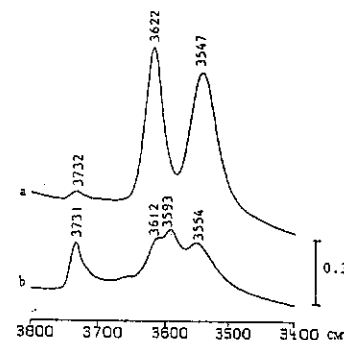


Figure 3 - IR spectra of HYi (a) and HY_{SA} (b) activated under flow of nitrogen at 400°C (spectra recorded at 400°C)

In order to compare the acidity of the two materials, CO adsorption at -180°C has been performed in static conditions. It appears from subtracted spectra (Figure 4) that CO specifically interacts with the $\text{HF}(\text{OH})$ groups of HYi through a hydrogen bond, explaining the appearance of a broad band at 3333 cm^{-1} . The bond strength can be estimated by the frequency difference :

$$\Delta\nu(\text{OH}) = \nu - \nu_p$$

where $\nu = \nu(\text{OH})$ frequency before CO adsorption, $\nu_p = \nu(\text{OH})$ frequency for the perturbed OH groups.

On HY_{SA} (Figure 4), CO interacts with the $\text{HF}(\text{OH})$ groups but also with those characterized by the 3600 cm^{-1} band.

Comparison of the results shows that the acidity of the 3600 cm^{-1} hydroxyl groups ($\Delta\nu(\text{OH}) = 390\text{ cm}^{-1}$) is higher than that of the $\text{HF}(\text{OH})$ of HY_{SA} ($\Delta\nu(\text{OH}) = 330\text{ cm}^{-1}$), itself higher than that of the $\text{HF}(\text{OH})$ of HYi ($\Delta\nu(\text{OH}) = 300\text{ cm}^{-1}$).

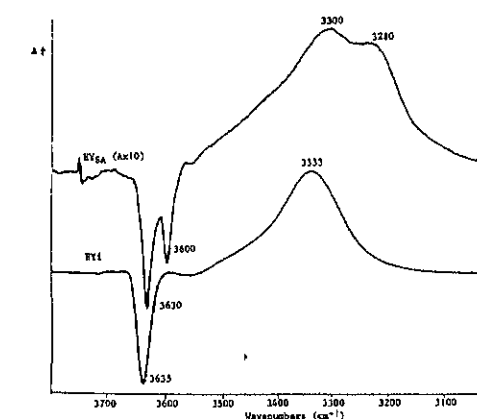


Figure 4 - CO adsorption on HYi and HY_{SA} (the spectrum of the activated sample before CO adsorption has been subtracted, spectra recorded at -180°C)

Pyridine has also been adsorbed on both samples, but in dynamic conditions (4). It clearly appears that they both present Brönsted acid sites whereas Lewis acid sites are only detected on HY_{SA} .

I-2 - n-hexane cracking

In the conditions used (activation under N_2 at 400°C ; reaction mixture : 6 kPa of n-hexane in N_2 ; flow : 5 ml min^{-1}) the HYi sample is almost inactive. By contrast, the initial conversion of the HY_{SA} sample is about 25 % at 400°C after 1 min of time on stream (5). The products formed mainly arise from cracking. Deactivation occurs rapidly due to coke formation, characterized by bands at 1586 and 1348 cm^{-1} (6). Subtracted spectra show that the 3600 cm^{-1} band (3593 cm^{-1} in working conditions) due to highly acidic hydroxyls, is the most affected during the reaction (Figure 5). Specific

poisoning of these hydroxyl groups by 2,6-lutidine (2,6-dimethylpyridine) clearly demonstrates that the activity in n-hexane cracking of HY_{SA} is due to the strong Brønsted acid sites characterized by the ν(OH) band at about 3600 cm⁻¹. On the other hand, Lewis acidity without these strong Brønsted acid sites does not generate any activity.

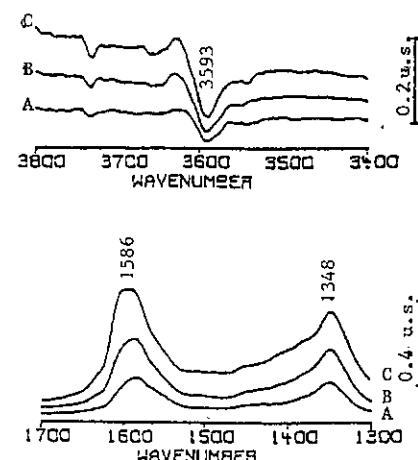


Figure 5 - Variation of the IR spectrum of HY_{SA} with time on stream (spectra with background subtracted); after 15 min (A), 1 h (B) and 3 h (C) on flow

In order to gain information on the reaction mechanism, the IR cell has been used as a conventional reactor. The selectivity at zero conversion has been reached from the extrapolation at very low contact times of the amount of the different products formed. Results obtained are in favour of a protolytic mechanism, involving a penta-coordinated carbonium ion as intermediate (7). Unfortunately no direct proof of the formation of such an ion has been published yet.

1-3 - Cyclohexene conversion

Active sites

In the conditions used (activation and reaction temperature : 370°C ; cyclohexene partial pressure in N₂ : 3 kPa ; flow : 30 ml/min) different products are formed due to isomerization (methylcyclopentene + methylcyclopentane), hydrogen transfer (methylcyclopentane + cyclohexane) and cracking reactions (C₅).

Both samples (HY_{SA}, HY_I) are active. On HY_I, it clearly appears that the HF(OH) band rapidly disappears with time on stream whereas the LF(OH) band is almost unaffected (figure 6). Concomitantly, coke formation rapidly occurs and then tends to a limit value (1, 2). Products analysis shows that cracking and hydrogen transfer quickly decrease with time whereas isomerization tends to stabilize. All these results evidence that the HF(OH) groups of HY_I are active for hydrogen transfer and cracking reactions, and that they are poisoned by coke formation.

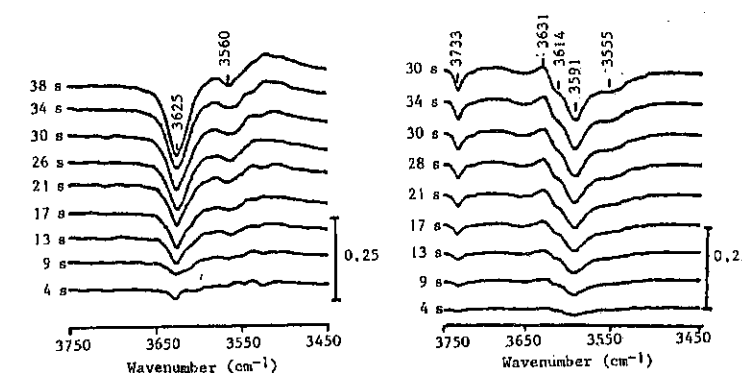


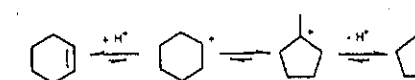
Figure 6 - Evolution of hydroxyl bands with time on stream, the spectrum before cyclohexene flow has been subtracted. A) HY_I; B) HY_{SA}

On HY_{SA}, under cyclohexene flow, the 3600 cm⁻¹ band is preferentially consumed but HF and LF groups are also affected. After one hour on stream, all the accessible acidic OH groups are poisoned due to coke formation. Reactivity measurements are not very different from those obtained on HY_I. Experiments carried out on HY_{SA} on which acidic sites have been specifically poisoned by 2,6-lutidine evidence that the isomerization reaction requires a small number of Brønsted acid sites. The cracking activity depends on the number of Brønsted acid sites. Cyclohexene cracking is much easier than n-hexane cracking. As for hydrogen transfer, it stays markedly constant up to a 50 % poisoning of the acidic OH groups, which is in favour of a bimolecular reaction involving for instance a carbenium ion and a gas phase molecule rather than a two-site reaction.

The experiments give evidence for a proportional relationship between the total amount of coke formed and the total number of acidic OH groups present in the sample used. Comparison of the relative amount of coke formed for the first seconds of the reaction in function of the number of acidic OH groups not poisoned by 2,6-lutidine suggests that the coke formation is favoured by the strongest Brønsted acid sites. This result explains why the coke formation is slower on the HY_I sample, in spite of its large number of Brønsted acid sites.

Mechanism

It is generally considered that the interaction of alkenes with acidic zeolites first leads to carbenium ions. For instance the following mechanism has been proposed for cyclohexene isomerization into 1-methyl-1-cyclopentene :



It has recently been shown that CD_3CN and propene co-adsorption on a H-ZSM-5 zeolite leads to a strong band at 2370 cm^{-1} (9) assigned to a nitrilium complex in which the CD_3CN base is linked to a carbenium ion R^+ , the latter acting as a very strong Lewis acid. Therefore it appears that nitriles can be used as a probe for the surface carbenium species.

In our laboratory we have extended the study to cyclohexene, the experiments being performed in static conditions. The H-ZSM-5 sample ($\frac{\text{Si}}{\text{AlIV}} = 29$), after activation at 400°C , mainly presents two $\nu(\text{OH})$ bands, one at 3745 cm^{-1} due to the silanol groups, the other at 3612 cm^{-1} assigned to acidic framework SiOHAl groups (Figure 7). Chemisorption of CD_3CN at room temperature mainly gives rise to strong hydrogen bonded species involving the acidic OH groups, and characterized by the bands at 2800 , 2400 and 2300 cm^{-1} . Addition of cyclohexene leads to the appearance of a band at 2387 cm^{-1} at the expense of those at 2800 , 2400 and 2300 cm^{-1} . It is assigned to the nitrilium ion $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\equiv\text{C}-\text{CD}_3$ involving the secondary carbenium ion.

Note that the 2387 cm^{-1} band shifts to 2382 cm^{-1} after heating at 50°C for 1 h, and to 2377 cm^{-1} after heating at 300°C for 5 min.

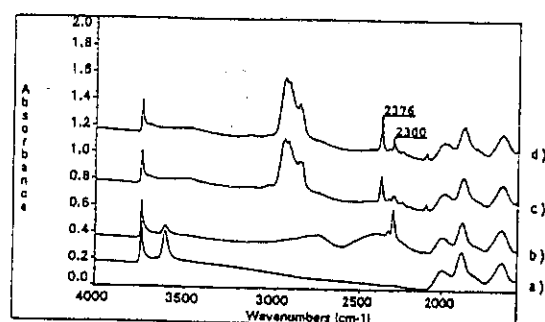


Figure 7 - IR spectra of cyclohexene adsorbed on H-ZSM-5. (a) Freshly pretreated sample, (b) after adsorption and evacuation of CD_3CN , (c) immediately after adsorption of cyclohexene, (d) after 5 min and (e) after 1 h.

To understand this feature, the same experiment has been performed with 1-methyl-1-cyclopentene. The band due to the nitrilium cation is now at 2376 cm^{-1} . Taking into account (10) that the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequency in nitrilium complexes decreases when the substitution degree of the carbenium increases (tertiary < secondary < primary) and that tertiary carbenium ions present the highest stability, the 2376 cm^{-1} band has been assigned to a nitrilium complex involving a tertiary carbenium ion.

It has been concluded that the method is able to detect the isomerization intermediates of cyclohexene into methyl-cyclopentene and confirms the proposed mechanism.

We have compared the spectra obtained by co-adsorption of CD_3CN with cycloalkenes of various sizes : cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene (11). As shown

in Figure 8, cyclopentene and cyclohexene gives rise to nitrilium complex with a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band at 2386 cm^{-1} , corresponding to the formation of a secondary carbenium. Surprisingly, cycloheptene leads to a complex showing a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band at 2377 cm^{-1} , which is characteristic of a tertiary carbenium. Comparison of the rate at which the complexes form, from the measure of the variation of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ intensity with time (Figure 9) suggests that, due to steric constraints, cycloheptene has to rearrange into methylcyclohexene before giving rise to the nitrilium ion. This explains the slow rate of the formation of the later and why the frequency of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band corresponds to a tertiary carbenium.

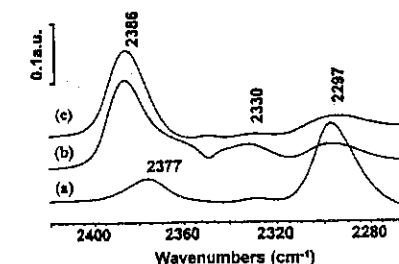


Figure 8 - Infrared absorbance spectra of the H-ZSM-5 zeolite after coadsorption of deuterated acetonitrile and (a) cycloheptene, (b) cyclohexene, (c) cyclopentene

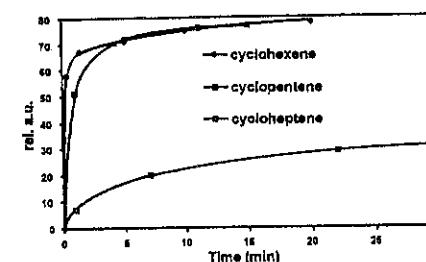


Figure 9 - Increase of the surfaces of the infrared band characteristic for the carbenium-acetonitrile complex [$I(2386 - 2377\text{ cm}^{-1}) / I(\sim 2300\text{ cm}^{-1})$] in the case of three different olefins : cyclopentene, cyclohexene, and cycloheptene.

Similar experiments performed on HY samples were not successful, the supercages being certainly too large to stabilize the carbenium under the form of a nitrilium complex.

II - Other examples

II-1 - Methanol synthesis

Previous results obtained for methanol synthesis from carbon oxides reduction by H_2 on $Cu/ZnAl_2O_4$ confirmed the performances of the IR cell used as a catalytic reactor : we observed that the 15 % $Cu/ZnAl_2O_4$ catalyst has a maximum activity, under a pressure of 1 MPa, for a feed composition of $H_2:CO:CO_2 = 67:30:3$, a result similar to that obtained with the same catalyst at $250^\circ C$ under a pressure of 5 MPa in a liquid phase reactor (12). Moreover the maximum amount of methanol produced $[0.2 \text{ kg (kgcat)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$ is also not very different from the observed amount using the liquid phase reactor $[0.8 \text{ kg (kgcat)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$.

In addition to catalytic results, use of the IR cell as a reactor provides information on the copper oxidation state under flow from the $\nu(CO)$ frequency of coordinated CO species on copper sites. Figure 10 shows [steady - state conditions : 1MPa, $250^\circ C$, gas flow : $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (STP)] the $\nu(CO)$ band according to the gas feed composition. It clearly appears that $\nu(CO)$ shifts towards higher wavenumbers when increasing the $CO_2/(CO+CO_2)$ ratio, the $(CO+CO_2)/H_2$ ratio being constant. This demonstrates that the oxidation state of copper sites increases with the CO_2 partial pressure. However at the maximum of the catalyst activity $[(CO_2)/(CO+CO_2) = 0.1]$, the wavenumber of the $\nu(CO)$ band is 2187 cm^{-1} which indicates a rather reduced state for copper sites, close to Cu^0 .

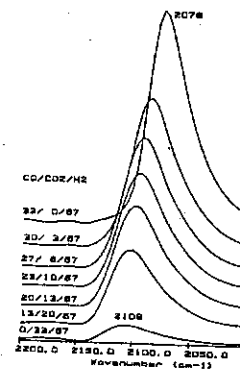


Figure 10 - Variation of the $\nu(CO)$ wavenumber of Cu-carbonyl species with the $CO/CO_2/H_2$ composition

Very recently we have studied the mechanism of methanol synthesis from $CO+H_2$ over a 15 % $Cu-ZnAl_2O_4$ catalyst (13). IR spectroscopy allows one to evidence formate and methoxy species on the support and carbonyl species adsorbed on copper. Figure 11 shows the variation of the intensity of bands characteristic for the

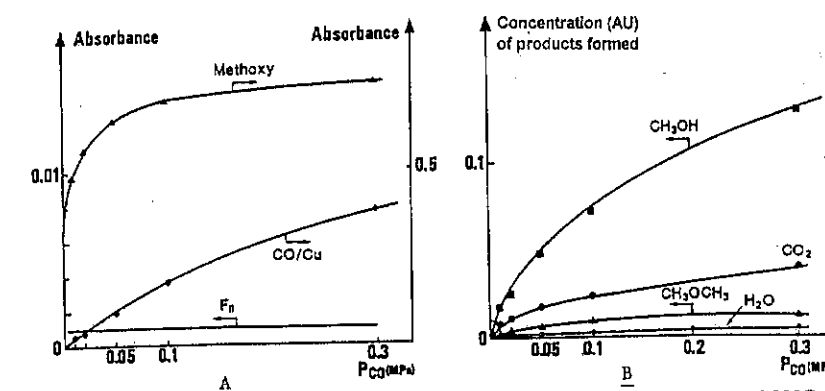


Figure 11 - Variation, as a function of P_{CO} on the $Cu-ZnAl_2O_4$ catalyst ($T = 250^\circ C$, $P_{H_2} = 0.7 \text{ MPa}$) of :
A) the intensity of the bands characteristic for the different species
B) the relative amount of products formed

different adsorbed species as a function of P_{CO} , P_{H_2} being maintained at 0.7 MPa. In the same figure we also report the variation of the relative amount of products formed in the same conditions. It clearly appears that the rate of appearance of adsorbed methoxy species on the support does not follow the rate of methanol formation in the gas phase, especially for the higher partial pressures ($P_{CO} > 0.1 \text{ MPa}$) ; this allows us to discard a pathway through formate and methoxy species. The other possibility involving carbonyl species adsorbed on copper as intermediate species is much more likely. It has been confirmed by a good fit between the corresponding rate equation and the experimental data. Furthermore, the intervention of copper as the active site in the proposed mechanism is in good agreement with several literature data showing the proportionality between methanol activity and copper surface area (14).

II-2 - SCR of NO by propane in excess oxygen

Current studies are now in progress on the mechanism of NO reduction by propane under oxygen excess on H-Cu-ZSM-5.

The IR spectrum of adsorbed species at $350^\circ C$ under a stream of NO (2000 ppm) + C_3H_8 (2000 ppm) in helium shows the immediate formation of adsorbed CO species characterized by a band at 2157 cm^{-1} (figure 12). With time of stream, bands at 2047 cm^{-1} (copper isocyanide species) and 2248 cm^{-1} (nitrile species) appear. After a flush of pure helium at $350^\circ C$, pulses of oxygen are introduced in the inlet stream of helium. They create a regular decrease of the 2047 cm^{-1} band with the simultaneous appearance of several bands in the NH vibration regions, at 3366, 3290, 3192 and 1610 cm^{-1} (15). They correspond to NH_3 coordinated to Cu^+ (16). These results are explained by involving the oxidation of isocyanide into isocyanate species on Cu^+ , the later being easily converted into ammonia by hydrolysis by the water present on the catalyst or formed by its oxidation ($2 Cu^+ + 2 H^+ + 1/2 O_2 \rightarrow 2 Cu^{2+} + H_2O$).

These results suggest a mechanism involving the transient formation of ammonia which would immediately react with NO yielding N_2 according to the SCR process of NO_x with NH_3 .

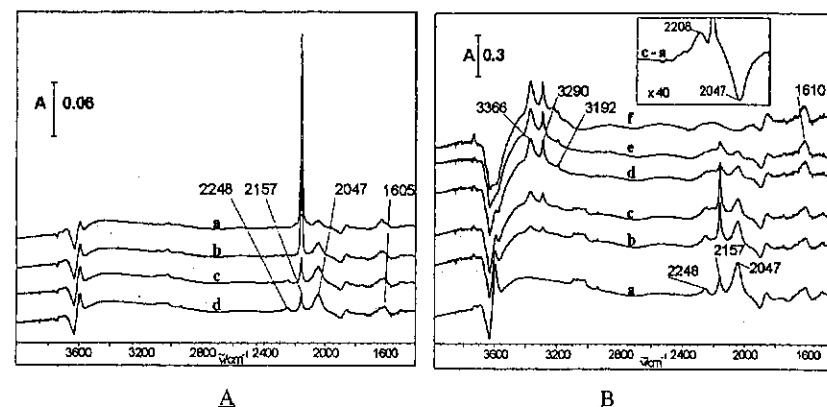


Figure 12 - IR spectra of adsorbed species on H-Cu-ZSM-5 at 350°C
A : NO + C_3H_8 in He after a) 7 min, b) 18 min, c) 30 min, d) 40 min.
B : Effect of addition of pulses of O_2 (10 μ l) : addition of b) 1, c) 2, d) 4, e) 5 and f) 6 pulses of O_2 on the adsorbed species persisting under He flow for 30 min at 350°C (a).

CONCLUSION

The examples outlined in this paper show that FT-IR spectroscopy is unique in providing information on the active sites in heterogeneous catalysis. Use of an IR cell as a reactor permits characterization in working conditions and is particularly fruitful for studying the catalyst ageing. For instance in the case of acidic zeolites, it allows one to specify which hydroxyl groups play the role of active sites. Specific poisoning is also very useful. In a recent paper (17) on propane oxydehydrogenation on a VPO/ TiO_2 catalyst, we have shown that introduction of a pulse of pyridine in working conditions can differentiate the role played by the Lewis acid sites from that of the Brönsted sites : recovery of the number of Brönsted and Lewis acid sites concomitantly with the reappearance of CO_x and propene clearly indicate that CO_x formation is linked to Lewis acid sites.

Intermediate species, as illustrated in this paper, can be studied by, i) combining FT-IR data and kinetic investigations (methanol synthesis), ii) changing suddenly the flow (transient conditions : SCR of NO by propane), iii) complexing them with acetonitrile in the case of carbenium ions (zeolites, static conditions).

The main limitation of our IR cell reactor is the relatively low temperature (400°C) imposed by the use of the organic O-rings to seal the CaF_2 windows to the flanges. Work is in progress in our laboratory to build another system for in situ

measurements involving a diffuse reflectance cell in order to compare the performances of both systems (transmission and reflexion).

Acknowledgement

The authors are grateful to the Institut Français du Pétrole (IFP) for financial support and Drs. E. Benazzi, P. Chaumette, F. Le Peltier and N. Zanier for helpful discussions.

REFERENCES

- 1 - J.F. Joly, N. Zanier-Szydłowski, S. Colin, F. Raatz, J. Saussey and J.C. Lavalley. *Catal. Today*, **2** (1991) 31.
- 2 - S. Jolly, J. Saussey, J.C. Lavalley, N. Zanier, E. Benazzi and J.F. Joly. *Proc. 9th Intern. Zeolite Conf. (Montreal, 1992)*, R. Van Ballmoos, J.B. Higgins and M.M.J. Treacy, Eds, II-319.
- 3 - F. Lonyi and J.H. Lunsford. *J. Catal.*, **136** (1992) 566.
- 4 - J.C. Lavalley, S. Jolly-Feugas, A. Janin and J.C. Lavalley, *Mikrochim. Acta*, under press.
- 5 - S. Jolly, J. Saussey, J.C. Lavalley, N. Zanier, E. Benazzi and J.F. Joly. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **27** (1993) 313.
- 6 - D. Espinat, H. Dexpert, E. Freund, G. Martino, M. Couzi, P. Lespade and F. Cruege, *Appl. Catal.*, **16** (1985) 343.
- 7 - S. Jolly, S. Saussey, M. M. Bettahar, J.C. Lavalley and E. Benazzi. *Appl. Catal. A*, submitted.
- 8 - D.S. Bystrov, *Zeolites*, **12** (1992) 328 ; D.S. Bystrov, A.A. Tsyganenko and F. Förster, *Proc. 10th Congr. Catal.*, L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tetenyi, Akademiai Kiado, Budapest, 1993.
- 9 - S. Jolly, J. Saussey and J.C. Lavalley. *Catal. Lett.*, **24** (1994) 141.
- 10 - G.A. Olah and T.E. Kiovsky. *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4666.
- 11 - F. Thibault-Starzyk, M.M. Bettahar, J. Saussey and J.C. Lavalley. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) 925.
- 12 - J. Saussey and J.C. Lavalley. *J. Mol. Catal.*, **50** (1989) 343.
- 13 - F. Le Peltier, P. Chaumette, J. Saussey, M.M. Bettahar and J.C. Lavalley. *J. Mol. Catal.*, in press.
- 14 - A.A. Vasilevich, Z.V. Komova and T.A. Semonova. *Kinet. Catal.*, **19** (1978) 1512.
- 15 - F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley and G. Mabilon. *Catal. Today*, **29** (1996) 93.
- 16 - F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley and G. Mabilon. *Chem. Comm.* (1995) 89.
- 17 - L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, M. Gulbemann-Bonneau and J.C. Lavalley. *Catal. Today*, **32** (1996) 57.



9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
17 a 19 de setembro de 1997
Águas de Lindóia - SP

ÍNDICE

AUTOR	PÁG.
. AGUIAR, Alcino P. de	V.2 - 431
. AGUIAR, Luis Alfredo Oviedo	V.2 - 291
. AGUIAR, Mônica R. M. P. de	V.2 - 431
. AGUILAR-RÍOS, G.	V.1 - 041
. AIROLDI, Claudio	V.2 - 191
. ALCOVER NETO, Arnaldo	V.2 - 464
. ALSINA, O. L.	V.2 - 465
. ALT, Gabriela Poly	V.2 - 306
. ALVAREZ, A. M.	V.2 - 115
. ALVES, Fabiano Volpato	V.2 - 321
. ALVES, Ricardo A. Machado	V.2 - 001
. AMORIM, Gisélia S.	V.1 - 001
. ANDRADE, Efabiano A. Roque	V.2 - 329
. ANDRADE, Heloysa Martins Carvalho ..(4).....	V.1 - 065 - V.2 - 061, 069, 077
. APESTEGUÍA, C. R.	V.1 - 017 - V.2 - 361
. APPEL, Lucia Gorenstin	V.1 - 199 - V.2 - 392, 464
. ARANDA, Donato A. G.	V.2 - 108, 129
. ARANDES, José M.	V.1 - 467
. ARAÚJO, Alexsander Silva	V.1 - 159
. ARAÚJO, Antonio S.	V.2 - 450
. ARROYO, Pedro Augusto	V.1 - 381
. ASSAF, E. M.	V.2 - 423
. ASSAF, José Mansur	V.1 - 096 - V.2 - 423, 455
. AUGUSTI, Rodinei	V.2 - 263
. BAIBICH, I. M.	V.1 - 143
. BALDANZA, Maria Auxiliadora	V.1 - 001 - V.2 - 129
. BAÑARES, Miguel A.	V.1 - 229
. BARBIER, Jacques	V.2 - 161
. BARBOSA, A. Liliana	V.1 - 269
. BARONE, José S.	V.2 - 270
. BARRADAS, Eduardo F. M.	V.2 - 191
. BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas de	V.2 - 321
. BASSET, J. M.	V.2 - 509
. BATISTA, Liliane S.	V.2 - 463
. BATISTA, Marcelo S.	V.2 - 329
. BAUMVOL, Israel	V.1 - 283
. BEKKUM, H. van	V.2 - 517
. BENAZZI, Eric	V.1 - 427
. BENEDITO, Everton de Siqueira	V.1 - 214
. BENGOA, J. F.	V.2 - 115
. BENÍTEZ, A.	V.1 - 009
. BERNARDO, Katia	V.1 - 298
. BETHEKE, G. K.	V.2 - 401



• BISCAIA JR., Evaristo Chalbaud	V.2 - 285
• BLASETTI, Alberto P.	V.1 - 475
• BORGES, Patricia do Carmo	V.2 - 451
• BORGNA, A.	V.2 - 361
• BORTOLON, Gilson	V.2 - 464
• BRANDÃO, Soraia Teixeira	V.1 - 277
• BRAUN, Silvana	V.1 - 199
• BRAYNER, Roberta	V.2 - 046
• BRITO, Joaquín L.	V.1 - 269
• BRITO, Suzana M. O.	V.2 - 069
• BUENO, J. M. C.	V.1 - 017, 229 - V.2 - 401
• BUFFON, Regina	V.2 - 191, 459
• CAGNOLI, M. V.	V.2 - 115
• CAMILOTI, Alexandre M.	V.2 - 353
• CAMORIM, Vera Lúcia D. Loyola	V.1 - 221, 397
• CAMPOS, José Daniel Ribeiro de	V.2 - 459
• CANAVESE, S. A.	V.2 - 016
• CARDOSO, Dilson	V.1 - 357, 365, 389, 435 - V.2 - 085, 278, 345, 353, 456, 457, 458
• CARDOSO, José Hilton	V.1 - 229
• CARDOSO, Renata N.	V.2 - 431
• CARDOSO, Romulo	V.2 - 085
• CARVALHO, Celene Cavalcanti de	V.1 - 357 - V.2 - 345
• CARVALHO, Marta C. Amorim de	V.1 - 128 - V.2 - 145
• CARVALHO, Wagner Alves	V.1 - 405 - V.2 - 520
• CASTILLO, P.	V.1 - 009
• CASTILLO, Pedro Salas	V.1 - 462
• CATALUÑA, R.	V.1 - 057
• CAUFFRIEZ, Hervé	V.1 - 427
• CEDEÑO C., Luis	V.1 - 009, 174
• CERQUEIRA, Henrique Soares	V.2 - 285
• CESAR, Deborah Vargas	V.2 - 153
• CESTARI, Antonio R.	V.2 - 191
• CHIARO, Sandra S. X.	V.1 - 221
• CHOUDARY, V. R.	V.2 - 448
• COBO, Antonio José Gomez	V.1 - 025, 151, 190 - V.2 - 032
• COMELLI, R. A.	V.2 - 016
• CORMA, Avelino	V.1 - 420 - V.2 - 313
• CORTES, V.	V.1 - 057
• COSTA, Marcos A. S.	V.1 - 291
• COSTA, Stella R. R.	V.1 - 442
• COTRIM, André Ribeiro	V.1 - 456
• COUTINHO, Fernanda M. B.	V.1 - 291 - V.2 - 247
• CRUZ, Aloisio Magela de Aguilar	V.2 - 384
• CRUZ, Gilberto Marques da	V.1 - 025, 073, 104 - V.2 - 032, 039, 046, 053
• CRUZ, Rosénira Serpa da	V.2 - 077
• CUEVAS GARCIA, R.	V.1 - 009, 174
• CUNHA, David dos Santos	V.1 - 073, 104 - V.2 - 053
• CUNHA, L. A. Mosca	V.2 - 452
• DEBLING, Jon A.	V.2 - 239
• DENISE, Bernard	V.2 - 177
• DIAS, Adelson de Oliveira	V.2 - 263
• DIAS, Marcos L.	V.1 - 291



• DIEGUEZ, Lúdia Chaloub	V.1 - 237 - V.2 - 137, 376, 431
• DINIZ, Jaécio C.	V.2 - 450
• DIEGA-MARIADASSOU, Gerald	V.2 - 053
• DUARTE, Maria Alice Ibañez	V.1 - 166
• DULLIUS, Jeane E. L.	V.2 - 221
• DUPONT, Jairton	V.1 - 283, 306, 313 - V.2 - 197, 221
• EINLOFT, Sandra	V.2 - 221
• ELEUTERIO, Alexandre	V.2 - 108
• EON, Jean Guillaume	V.1 - 033, 166, 182 - V.2 - 384, 392, 409
• ESPINOSA, Lucio Alejo	V.1 - 448
• ESTEVES, Pierre Mothé	V.1 - 333
• FARO JR., Arnaldo da Costa	V.1 - 221, 245, 253
• FELCMAN, Judith	V.1 - 073 - V.2 - 053
• FERNANDES, Lindoval D.	V.1 - 420 - V.2 - 313
• FERREIRA, José Carlos Netto	V.1 - 442
• FERREIRA, Mara de Souza	V.1 - 214
• FERREIRA, Vinicius M. S.	V.2 - 255
• FETTER, Geolar	V.1 - 462
• FIERRO, José Luis G.	V.1 - 065, 229, 448
• FÍGOLI, N. S.	V.2 - 016
• FIGUEIREDO, R. Tavares	V.1 - 065
• FONSECA, D. L.	V.1 - 261
• FONSECA, Nelson Mariano da	V.1 - 073 - V.2 - 053
• FONTES, Sergio A. M.	V.2 - 464
• FORTE, Maria Madalena de C.	V.1 - 237, 283
• FOUILLOUX, Pierre	V.1 - 081
• FRAGA, Marco André	V.1 - 151
• FRANÇA, Adriana Vidal	V.1 - 136
• FRETU, Roger	V.1 - 190 - V.2 - 461
• FUNARI, Cristiano S.	V.1 - 049
• GABELICA, Zelimir	V.1 - 442
• GALIANO, Maria C.	V.1 - 475
• GALLEGOS, N. G.	V.2 - 115
• GANGEMI, Gian Carlo	V.2 - 461
• GARLA, Luiz Carlos	V.2 - 100, 438
• GASPAR, Alexandre B.	V.1 - 237 - V.2 - 376
• GASPARINI, Vanessa	V.1 - 318
• GIGOLA, C. E.	V.1 - 143
• GONÇALVES, Adilson Roberto	V.1 - 456
• GONZALEZ, Richard D.	V.2 - 478
• GONZALEZ, Wilma de Araujo	V.1 - 214 - V.2 - 453
• GRAFOV, Andrei V.	V.1 - 291
• GRANGE, Paul	V.1 - 245 - V.2 - 069
• GRAU, Javier Mario	V.2 - 009
• GRECA, Maria Conceição	V.2 - 093
• GREGÓRIO, José R.	V.2 - 177
• GUARINO, Alcides W. S.	V.2 - 431
• GUISNET, M.	V.1 - 435 - V.2 - 448
• GUSEVSKAYA, Elena	V.2 - 255, 263
• HAAG, Mônica Caruchinski	V.2 - 197
• HACHOUMY, Mohamed	V.1 - 412
• HENRIQUES, Cristiane Assumpção	V.1 - 341 - V.2 - 306



• HINCKEL, José Nivaldo	V.2 - 032
• JANH, Sergio L.	V.1 - 389 - V.2 - 353
• JAYAT, F.	V.1 - 435
• JESUS, C.D.F.	V.2 - 423
• JOLLY, Sophie	V.2 - 532
• JORDAN, Richard F.	V.2 - 510
• JORDÃO, Elizabete	V.1 - 081, 151
• JORDÃO, Maura Hebling	V.1 - 096
• JOST, Roland	V.1 - 412
• KORN, Maria das Graças	V.1 - 120, 159
• KUHNEN, Nivaldo Cabral	V.1 - 373
• KUNG, H. H.	V.2 - 401, 498
• KUNG, M. C.	V.2 - 401, 498
• KUNKELER, P. J.	V.2 - 517
• LACHTER, Elizabeth Roditi	V.1 - 326
• LAGO, Rochel M.	V.1 - 448
• LAM, Yiu Lau	V.2 - 299, 415
• LANDO, Vanussa	V.1 - 318
• LAURENTIS, Ariane	V.1 - 283
• LAVALLEY, Jean-Claude	V.2 - 532
• LEÃO, Adélia B. S.	V.2 - 463
• LEE, Chul Woo	V.2 - 510
• LE ROUX, G. C.	V.2 - 462
• LIGABUE, Rosane Angélica	V.2 - 213
• LÓPEZ-AGUDO, A.	V.1 - 009
• LYRA, A. A.	V.1 - 261
• MACHADO, Marina da Silva	V.2 - 278, 458
• MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes	V.2 - 024, 321, 446, 447
• MAGNI, S.	V.2 - 361
• MAGNOUX, P.	V.2 - 448
• MALONCY, Maikel L.	V.2 - 455
• MANGRICH, Antonio Salvio	V.2 - 466
• MANOLI, Jean Marie	V.2 - 053
• MARCHETTI, S. G.	V.2 - 115
• MARCHI, A.	V.1 - 017
• MARCILIO, N.	V.1 - 057
• MARCILLY, Christian	V.1 - 427
• MARECOT, Patrice	V.2 - 161
• MARQUES, Clelia M. de P.	V.2 - 454
• MARQUES, Maria de Fátima V.	V.2 - 247
• MARQUES, Rosana G. G.	V.2 - 369
• MARTIM, Emerson	V.1 - 206
• MARTÍNEZ, Agustín	V.1 - 057, 420 - V.2 - 313
• MARTINS, Elizabeth Pires	V.1 - 214
• MARTINS, Ruth L.	V.1 - 088, 112
• MATTOS, Lisiane	V.1 - 349
• McCARTHY, Timothy J.	V.2 - 454
• MEDEIROS, Gílson G. de	V.1 - 357
• MEDEIROS, Jorge Eduardo de	V.2 - 169
• MEDEIROS, Paulo Roberto Silva	V.2 - 392
• MELO, Simone C. de Souza	V.1 - 326
• MENDES, Fabiana M. T.	V.2 - 121



• MENDES, Mário de Jesus	V.1 - 081
• MENEZES, Sonia M. C. de	V.2 - 205
• MENEZES, Sonia M. C. de	V.2 - 369
• MÊNORVAL, Louis-Charles de	V.1 - 462
• MERCADER, R. C.	V.2 - 115
• MEUNIER, Bernard	V.1 - 298
• MOMESSO, Melchior A.	V.2 - 231
• MONTEIRO, Adriano Lisboa	V.1 - 313, 318 - V.2 - 205
• MONTEIRO, José Luiz Fontes	V.1 - 088, 341, 349, 381, 420 - V.2 - 306, 313
• MONTEIRO, Luciene F.	V.1 - 291
• MONTEIRO, Robson de Souza	V.2 - 129, 137
• MONTES, Arturo	V.2 - 085, 487
• MORAES, Caetano	V.2 - 093
• MORELLI, Márcio Raymundo	V.2 - 093
• MORENO, Esteban L.	V.2 - 061
• MOTA, Cláudio J. A.	V.1 - 333, 412
• MOURA, Luiz F.	V.2 - 353
• MOURE, Gustavo T.	V.1 - 261, 397
• MULLER, Lawrence André	V.2 - 226
• MUÑOZ, Rosario	V.1 - 269
• NASCENTE, Pedro A. de Paula	V.1 - 096, 389
• NASCIMENTO, Alan Kardek	V.1 - 277
• NASCIMENTO, Marco A. Chaer	V.1 - 333
• NELE, Márcio	V.1 - 136 - V.2 - 061
• NEUMANN, Reiner	V.2 - 464
• NOBREGA, E. S.	V.2 - 465
• NORONHA, Fábio Bellot	V.2 - 129
• NUNES, Olga C.	V.1 - 001
• OLIVEIRA FILHO, Antonio Pedro de	V.2 - 449
• OLIVEIRA, Paulo Gustavo Pries de	V.2 - 452, 453
• OLIVEIRA, Vinícius de	V.1 - 326
• ORDINE, Alberto Pires	V.2 - 129
• OYAMA, S. Ted	V.2 - 001
• PACHECO, J. G. A.	V.2 - 465
• PADILHA, J. F.	V.2 - 462, 465
• PARERA, José Miguel	V.2 - 009
• PARIZOTTO JR., Osvaldo	V.1 - 277
• PASSOS, Fabio Barboza	V.1 - 128 - V.2 - 108, 145
• PASTORE, Heloise de O.	V.2 - 270
• PASTURA, Nidia Maria Ribeiro	V.1 - 214
• PEDROZA, Sandro Afonso	V.2 - 321
• PEGUIN, Robson Pablo Sobradieil	V.2 - 446
• PENA, Miguel A.	V.1 - 448
• PEREIRA, Evandro Brum	V.2 - 415, 463
• PEREIRA, Marcelo Maciel	V.2 - 415
• PEREIRA, Marco Antonio Carvalho	V.1 - 104
• PÉREZ, Caridad Noda	V.2 - 306
• PEREZ, Carlos André de C.	V.2 - 153, 376
• PEREZ-PARIENTE, J.	V.2 - 458
• PERONI, Eni	V.2 - 100
• PERRICHON, Vincent	V.1 - 190
• PIÑA S., Marcela	V.1 - 174



• PINHEIRO, Eduardo Antônio	V.1 - 120
• PINTO, José Carlos	V.1 - 136
• POLATO, Carla Maria S.	V.1 - 341
• PORTO, Luismar M.	V.1 - 373
• PUENTE, Gabriela de la	V.1 - 467
• QUADRO, E. B.	V.2 - 465
• RAMÍREZ S., Jorge	V.1 - 009, 174
• RANGEL, Maria do Carmo	V.1 - 120, 159
• RAY, W. H.	V.2 - 239
• REIS, Paulo André Souto Mayor	V.2 - 213
• RESENDE, Flávia	V.2 - 247
• RESENDE, Neuman Solange de	V.1 - 166
• RIOS, Sarah P. O.	V.2 - 457
• RIZZO, Roberta Carolina Pelissari	V.2 - 446
• ROBERT, Anne	V.1 - 298
• ROBLES-DUTENHEFNER, Patricia A.	V.2 - 255
• ROCCO, Maria Luiza M.	V.1 - 253
• ROCHA, Etienne Marcos de Almeida	V.1 - 277
• ROCHA, Lillian Lúcia da	V.2 - 263
• RODRIGUES, A. C. C.	V.1 - 088
• RODRIGUES, Edson L.	V.1 - 017
• RODRIGUES, José Augusto Jorge	V.2 - 039, 046
• RODRIGUES, M. G. F.	V.2 - 448
• ROMA, Marivone Nunho S. C.	V.1 - 025, 073
• RONCOLATTO, Rodolfo E.	V.2 - 299
• ROSA, Ricardo Gomes da	V.2 - 459
• ROSENTHAL, Ruben	V.2 - 001
• RUDLER, Henri	V.2 - 177
• SACHTLER, Wolfgang M.	V.2 - 454
• SALAS, P.	V.1 - 041
• SALIM, Vera Maria Martins	V.1 - 136 - V.2 - 153
• SALMONES, J.	V.1 - 041
• SAN GIL, Rosane A. S.	V.1 - 326, V.2 - 369, 431
• SANTOS, A. C. B.	V.1 - 261
• SANTOS, Ana Carlota B. dos	V.1 - 245
• SANTOS, Eduardo Nicolau dos	V.2 - 263
• SANTOS, Frances R.	V.1 - 442
• SANTOS, João Henrique Zimnoch dos	V.1 - 283 - V.2 - 197
• SANTOS, José Orlando J.	V.1 - 341
• SANTOS, Juliana F.	V.2 - 108
• SANTOS FILHO, Pedro Faria dos	V.2 - 231
• SANTOS, Regina H. A.	V.2 - 450
• SANTOS, Ricardo Fernandes dos	V.2 - 337
• SANTOS, Ronaldo L. C. dos	V.2 - 464
• SANTOS, Tereza Simonne Mascarenhas	V.1 - 120
• SASTRE, E.	V.2 - 458
• SATHLER, Maria das Neves Barroso	V.2 - 409
• SAUSSEY, Jacques	V.2 - 532
• SCHMAL, Martin	V.1 - 001
• SCHUCHARDT, Ulf	033, 112, 128, 166, 182, 199, 237 - V.2 - 001, 024, 108, 121, 129, 137, 145, 153, 415, 463
• SCHWAMBACK, Niomedes	V.1 - 025, 365, 405 - V.2 - 185, 449, 520
• SCHWAMBACK, Niomedes	V.1 - 442



• SCHWARTZ, Viviane	V.2 - 001
• SCOFIELD, Cynthia Fraga	V.1 - 427
• SECCHI, Argemiro Resende	V.2 - 197
• SEDRAN, Ulises A.	V.1 - 467, 475
• SEGADÃES, Ana Maria	V.2 - 093
• SEIXAS, Ana Claudia Mendes	V.2 - 447
• SENA, L. G. N. L.	V.2 - 462
• SEPÚLVEDA, J.	V.2 - 361
• SERCHELI, Ricardo	V.2 - 185
• SICA, A. M.	V.1 - 143
• SILVA, Altair Marques da	V.2 - 161
• SILVA, Antonio Benedito da	V.1 - 081
• SILVA, Antonio O. S.	V.2 - 450
• SILVA, C. L. T.	V.1 - 261
• SILVA, Carmem Lúcia T.	V.1 - 253
• SILVA, Claudia C.	V.2 - 450
• SILVA, Fernando Henrique Pescatori	V.2 - 270
• SILVA, Flávio Teixeira da	V.1 - 456
• SILVA, Lindomar Roberto Damasceno da	V.2 - 438
• SILVA, M. Isabel Pais da	V.2 - 451, 452
• SILVA, Maristela A.	V.2 - 456
• SILVA, Messias Borges	V.1 - 049
• SILVA, Mônica A. P. da	V.1 - 112
• SILVA, Paulo Roberto Nagipe da	V.2 - 460
• SILVA, Victor L. S. Teixeira da	V.1 - 001 - V.2 - 001
• SILVEIRA, Leandro dos S.	V.1 - 237
• SIMÕES, Vicemário	V.2 - 085
• SIMON, Leonardo Coelho	V.1 - 306
• SIQUEIRA, Angela Deuse	V.1 - 049
• SOARES, Ricardo Reis	V.1 - 033, 182
• SOARES NETO, Turibio Gomes	V.1 - 073 - V.2 - 032
• SOBRINHO, Eledir Vitor	V.1 - 357, 435 - V.2 - 285
• SOMMER, Jean	V.1 - 412
• SORIA, J.	V.1 - 057
• SOUSA-AGUIAR, Eduardo Falabella	V.1 - 341, 381, 420, 435 - V.2 - 285, 313, 369
• SOUSA, Roberto Barbosa	V.1 - 214
• SOUZA, Alexilda Oliveira	V.1 - 120
• SOUZA, Denise C. S.	V.1 - 291
• SOUZA, Marluce O. G.	V.1 - 159
• SOUZA, Michèle Oberson de	V.2 - 205
• SOUZA, Roberto Fernando de	V.1 - 306, 313 - V.2 - 205, 213, 221, 226
• SPINACÉ, Estevam V.	V.1 - 365
• STEDILE, Fernanda Chiarello	V.1 - 283
• STROEH, Guilherme	V.2 - 449
• SUAREZ, Paulo A. Z.	V.2 - 221
• THIBAUT-STARZYK, Frédéric	V.2 - 532
• TORRES, Eduardo S.	V.2 - 431
• TORRES, Elaine Ferreira	V.2 - 453
• TORRES, Sérgio Miranda	V.1 - 462
• TRUJILLO, Carlos Alexander	V.2 - 291
• URBANO, Marcos Paulo	V.1 - 456
• URIBE, Uriel Navarro	V.2 - 291



• URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto A.	V.2 - 329, 337
• VALENÇA, Gustavo Paim	V.1 - 049, 206 - V.2 - 169
• VALENZUELA, M. A.	V.1 - 041
• VALLE, Maria Leticia Murta	V.1 - 341 - V.2 - 285
• VALVERDE, Luis Felipe Martins	V.1 - 214
• VARGAS, Rogério M.	V.2 - 185
• VAUDAGNA, S. R.	V.2 - 016
• VEDOVA, Márcio Dela	V.1 - 373
• VELASCO, Nelson D.	V.1 - 357 - V.2 - 278, 353
• VERA, Carlos Román	V.2 - 009
• VIANNA, Soraya Carneiro	V.1 - 277
• VICENTINI, Valéria Perfeito	V.2 - 461
• VIEIRA, Raphael A. M.	V.1 - 112
• VIEIRA, Ricardo	V.2 - 039
• WALL, J. C. van der	V.2 - 517
• WALLAU, Martin	V.1 - 405 - V.2 - 520
• WERNECK, Ruth Mattos	V.2 - 306
• WOHNSEDLER, Simón A.	V.1 - 269
• WU, Zhe	V.2 - 510
• XAVIER, Cristiane P. M.	V.2 - 185
• YERAMIAN, A. A.	V.2 - 115
• ZACCA, Jorge Jardim	V.2 - 239
• ZINN, Fabiano Kauer	V.1 - 313
• ZINNER, Léa Barbieri	V.1 - 199
• ZOTIN, Fatima Maria Zanon	V.1 - 190, 221 - V.2 - 464
• ZOTIN, José Luiz	V.1 - 221, 253, 261

12 autores > 4 T.C



Instituto Brasileiro de Petróleo

Av. Almirante Barroso, 52 - 26º andar
CEP: 20031-000 - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (021) 532-1610 - Fax: (021) 220-1596
E-mail: ibp.events@ibm.net