

Pirólise do Polietileno Sobre H-Chabazita

. Antonio S. Araujo¹
 . Valter J. Fernandes Jr.¹
 . Roberta A. Medeiros¹
 . Marcelo J. B. Souza¹

RESUMO

A zeólita natural chabazita na forma ácida foi utilizada como catalisador para a degradação de polietileno de baixa densidade na faixa de temperatura de 330-390 °C, em um reator de leito fixo. A degradação do polímero também foi estudada via análise térmica. Os produtos de reação provenientes do reator foram analisados pela técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa. Estes estão distribuídos em uma faixa estreita de número de átomos de carbono (C₂-C₁₀), comparado aos obtidos pela degradação térmica (C₅-C₂₆). O sistema de poros e a acidez da zeólita H-chabazita parecem ser os responsáveis pela boa atividade e seletividade.

ABSTRACT

Acid chabazite natural zeolite was used as catalyst for low density polyethylene degradation in the temperature range of 330-390 °C, using a fixed bed reactor. The polymer degradation was also evaluated by thermal analysis. The degradation products from the reactor were analyzed by coupled gas chromatography / mass spectrometry technique. The reaction products are distributed in a narrow range of carbon number (C₂-C₁₀), compared with those obtained by thermal degradation (C₅-C₂₆). The characteristic pore system and acidity of the H-chabazite zeolite seem to be responsible for the good activity and selectivity.

INTRODUÇÃO

Os plásticos, principalmente polietileno, polipropileno e poliestireno, são materiais ricos em carbono, assim como o carvão mineral e o petróleo. Portanto, a possibilidade de converter polímeros residuais em combustíveis é uma excelente alternativa para reciclagem química dos plásticos. Além disso, os plásticos não necessitam de cuidados especiais de armazenagem para processamento, pois são estáveis a temperatura ambiente.

Atualmente, a reciclagem do "lixo plástico" tem recebido grande atenção em todo o mundo^{1,2}. Nos Estados Unidos, por exemplo, de cerca de 2900 milhões de kilogramas de frascos e recipientes plásticos em geral, utilizados anualmente, apenas 17,2% foram reciclados, e a maior parte foram para aterros após uso².

¹ UFRN/ Departamento de Química

A pirólise de polietileno é um processo viável para obtenção de hidrocarbonetos gasosos e líquidos³⁻⁵. A degradação ou despolimerização de polietileno tem sido realizada termicamente⁶ e via catálise⁷, utilizando-se sílica-alumina⁸, óxido de zircônio sulfatado⁹, óxido de níquel¹⁰, zeólitas Y^{11,12}, ZSM-5¹³⁻¹⁵, mordenita¹⁶, clinoptilolita¹⁷, e materiais mesoporosos, com estruturas FSM¹⁸ e MCM-41¹⁹. A zeólita natural clinoptilolita também tem sido utilizada como aditivo para melhorar as características físicas e mecânicas de polietileno²⁰.

Neste trabalho, a zeólita natural chabazita (canais 3,8 × 3,8 Å), após sofrer troca iônica com o íon amônio, foi usada como catalisador para degradação de polietileno em forma de pó, para obtenção de hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Para o conhecimento da estabilidade térmica do polímero, a degradação também foi estudada via análise térmica.

PARTE EXPERIMENTAL

A zeólita H-chabazita (Si/Al = 2) foi obtida por troca iônica da zeólita original (procedente da Mina Brejuí, município de Currais Novos-RN, Brasil) com uma solução 0,6 N de cloreto de amônio e subsequente calcinação à 500 °C, sob fluxo de ar. A amostra foi caracterizada por difração de raios-X, termogravimetria, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura conforme mostrado por Medeiros²¹.

O polietileno de baixa densidade (PE) usado neste trabalho, em forma de pó, foi fornecido por Palmman do Brasil S/A. Os testes catalíticos foram feitos em um reator de leito fixo com fluxo contínuo de Quartzo (leito com $\phi = 8$ mm), numa faixa de temperatura de 330-390 °C, usando nitrogênio como gás de arraste, a um fluxo de 30 mL/min. Este tipo de reator tem sido usado por outros pesquisadores²². A zeólita H-chabazita foi adicionada ao PE, numa concentração de 10 % em peso num total de 100 mg, transferida para o reator e aquecida durante 60 min. a várias temperaturas. Este procedimento também foi realizado para o polietileno sem catalisador.

O grau de conversão do polietileno puro (PE) e com catalisador (CHA/PE), em função do tempo, foi monitorado gravimetricamente através de uma balança analítica digital Mettler modelo AB-204 (precisão de 0,0001 g). Os produtos de reação foram coletados e analisados em um CG/MS Shimadzu, modelo QP-5000, com uma coluna capilar de sílica fundida.

As análises termogravimétricas para as amostras PE e CHA/PE foram realizadas em uma termobalança DuPont, TA-951, usando nitrogênio como gás de arraste (60 mL/min.), na faixa de temperatura de ambiente a 600°C, a uma razão de 10 °C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores de temperatura onde ocorrem a pirólise do polietileno puro (PE) e com catalisador (CHA/PE), determinados via análise térmica, são dados da Tabela 1. Foi observado que a adição do catalisador reduz a faixa de temperatura de degradação do PE, com o valor máximo de conversão em torno de 390 °C.

Tabela 1 - Valores de temperaturas inicial (Ti), máxima (Tm) e final (Tf) para a degradação do polietileno puro (PE) e com catalisador (CHA/PE), obtidos via análise térmica.

AMOSTRA	Ti (°C)	Tm (°C)	Tf (°C)
PE	292,2	413,0	540,4
CHA/PE	269,3	388,8	498,4

A partir dos dados termoanalíticos, foi selecionada a faixa de 330 a 390 °C para realizar os testes catalíticos de degradação do polietileno em reator catalítico. Os gráficos de percentual de conversão em função do tempo de reação, para a degradação de PE e CHA/PE, são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

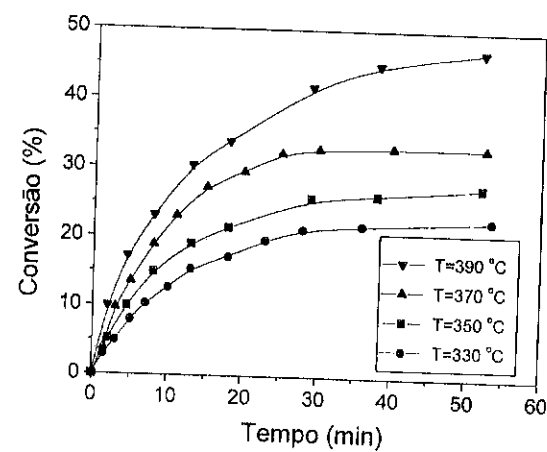


Figura 1 - Conversão de PE em função do tempo a várias temperaturas.

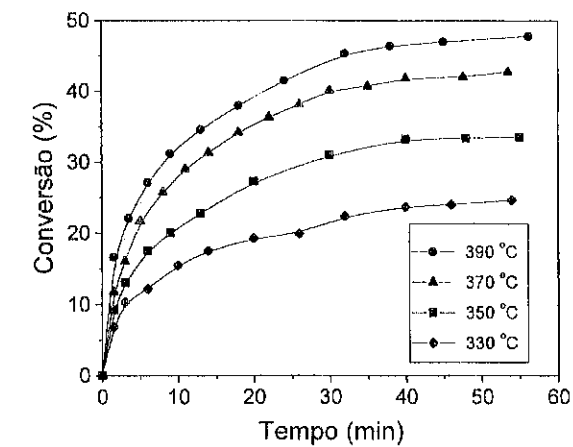


Figura 2 - Conversão de CHA/PE em função do tempo a várias temperaturas.

Foi observado um aumento da conversão com o tempo e com a temperatura, alcançando-se valores de quase 50 % de conversão em menos de 1 h de reação, após este tempo a taxa de conversão foi muito baixa, sendo o polímero totalmente queimado, obtendo-se ao final da reação, um material altamente insaturado. As curvas constantes nas Figuras 1 e 2 indicaram que a adição da H-chabazita ao PE aumentou a velocidade do processo. A partir da tangente de cada curva, nos tempos iniciais do processo, foram obtidas as constantes de velocidade (k) para cada temperatura. Relacionando-se o logaritmo natural das constantes de velocidades com o inverso da temperatura absoluta ($1/T$), para um processo de primeira ordem, foi obtida uma reta (Figura 3). A energia de ativação (E_a) foi então determinada aplicando-se a equação de Arrhenius. A energia de ativação do processo foi diminuída de 54,4 kJ/mol (PE) para 37,8 kJ/mol (CHA/PE). A diminuição da E_a pode estar relacionada à presença dos sítios ácidos na zeólita.

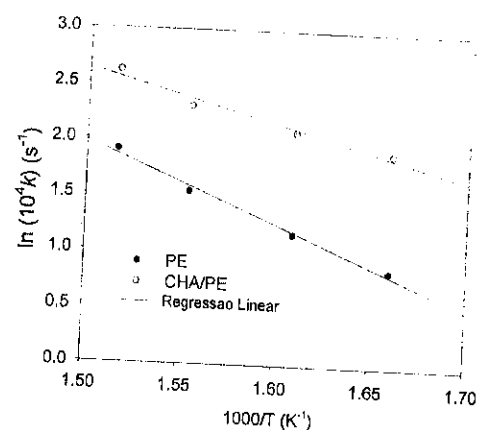


Figura 3 - Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação do processo de degradação de PE e CHA/PE.

No processo estudado, a atmosfera dinâmica de N₂ foi usada para inibir a reação de combustão, pela ausência de O₂ prevalecendo apenas a reação de craqueamento catalítico. A degradação catalítica de PE em presença de nitrogênio torna-se possível devido aos centros ácidos presentes na H-chabazita, pois estes fornecem prótons para o meio reacional, reagindo com o radical livre formado, e conseqüentemente outra molécula de hidrocarboneto estável²³. A atmosfera de utilizada teve uma importância significativa na formação dos produtos, aumentando a atividade catalítica, e no caso da zeólita utilizada (poros estreitos), pode ter ocorrido uma degradação secundária, obtendo-se hidrocarbonetos mais leves (C₂-C₄).

A análise dos produtos via GC/MS mostrou que na temperatura de 390 °C, onde a conversão foi máxima, foram obtidos produtos de degradação catalítica na faixa de C₂ a C₁₀. A degradação térmica do PE puro na mesma temperatura formou hidrocarbonetos na faixa de C₃ a C₂₆. A distribuição dos produtos por fração de carbono obtidos na pirólise do PE e CHA/PE é mostrado na Figura 4.

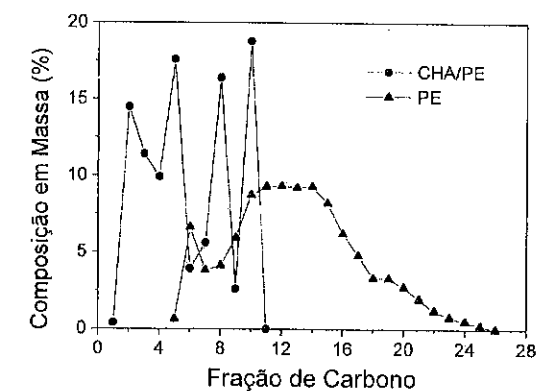
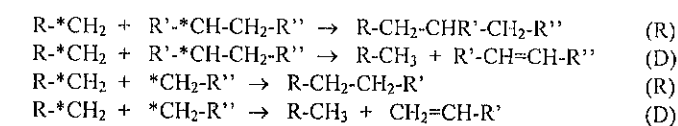


Figura 4 - Distribuição dos produtos em função do seu número de átomos carbono, relativos a degradação de PE e CHA/PE a 390 °C.

A reação catalisada por H-chabazita gerou uma distribuição de produtos na faixa de C₂ a C₁₀, tendo como produtos predominantes C₂ (14,5 %), C₃ (17,6 %), C₈ (16,5 %) e C₁₀ (18,8 %). Este fato está associado à presença dos centros ácidos fortes de Brønsted e Lewis, na zeólita H-chabazita, os quais promovem o craqueamento das cadeias carbônicas do polímero. O nitrogênio usado como gás de arraste provoca a cisão "beta" da cadeia carbônica²³. A seletividade para produtos com 8 e 10 átomos de carbono foi atribuída à acidez externa da zeólita.

Um mecanismo geral de degradação de polietileno tem sido proposto por Holmstrom *et al.*²⁴, no qual, após a quebra da cadeia carbônica, são observadas várias reações de recombinação (R) e desproporcionamento (D), como mostrado a seguir:



De uma maneira geral, os compostos obtidos através da pirólise do PE e PE/CHA foram parafinas, olefinas e aromáticos, os quais foram separados e agrupados com relação ao número de carbono presente. Todos os produtos obtidos foram identificados por GC/MS.

CONCLUSÕES

O processo de degradação térmica do PE provoca a clivagem pirolítica das ligações C-C e C-H do polímero, formando frações na faixa de C₅-C₂₆, de baixo valor agregado. A utilização de H-chabazita aditivada ao PE, reduziu a faixa do número de carbono para C₂-C₁₀, diminuindo também a energia de ativação. A acidez da zeólita H-chabazita e o sistema de canais são os responsáveis pela atividade e seletividade. Os resultados obtidos confirmaram que a zeólita H-chabazita pode atuar como catalisador para a transformação de plásticos em combustíveis gasosos (C₂-C₄), e na faixa da gasolina (C₅-C₁₀).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Characterization of Municipal Solid Waste in the United States, *EPA Report*, 530-R-94-042, 1994.
2. E. D. Amico and M. Roberts, *Chem. Week*, 4, 12, 1995.
3. P. L. Beltrame, P. Carniti, G. Audisio and F. Bertini, *Polym. Degrad. Stabil.*, 1989, 26, 209.
4. R. C. Morbi, R. Field, and J. Dwyer, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1994, 29, 45.
5. D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, and D. S. A. G. Radlein, *Energy Fuels*, 1990, 4, 407.
6. H. Seoud, M. Stanciulescu and Y. Sugimoto, *Energy Fuels*, 1995, 9, 735.
7. K. R. Venkatesh, J. Hu, J. W. Tierney and I. Wender, *Preprints of Acs - Div. Fuel Chem.*, 1995, 40, 788.
8. Y. Ishihara, H. Nambu, T. Ikemura, and T. Takesue, *Fuel*, 1990, 69, 978.
9. X. Xiao, W. Zmierczak and J. Shabtai, *Preprints of Acs - Div. Fuel Chem.*, 1995, 40, 4.
10. V. J. Fernandes Jr., A. S. Araujo e G. J. T. Fernandes, *An. Assoc. Bras. Quim.*, 1995, 44(1), 1.
11. A. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwarara and K. Hashimoto, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1993, 2, 153.
12. V. J. F. fernandes Jr., A. S. Araujo e G. J. T. Fernandes, *An. Assoc. Bras. Quim.*, 1998, 47(3), 194.
13. M. M. Taghiei, Z. Feng, F. E. Huggins and G. P. Huffman, *Energy Fuels*, 1994, 8, 1228.
14. P. N. Shrrtt, Y. H. Lin and A. A. Garforth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 5118.

15. V. J. Fernandes Jr., A. S. Araujo e G. J. T. Fernandes, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 105, 941.
16. R. C. Mordi, R. Fields and J. J. Dwyer, *Anal. Appl. Pyrol.*, 1994, 29, 45.
17. E. Y. Hwang, J. K. Choi, F. H. Kim, D. W. Park and H. C. Woo, *Korean J. Chem. Eng.*, 1998, 15, 434.
18. M. A. Uddin, Y. Sakata, A. Muto, Y. Shiraga, K. Koizumi and K. Murata, *Microp. Mesop. Mater.*, 1998, 21, 557.
19. J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles and J. M. Escola, *Energy Fuels*, 1997, 11, 1225.
20. V. Padareva, N. Touleshkov and G. Nirov, *J. Macrom. Sci. - Pure Appl. Chem.*, 1998, a35, 1079.
21. R. A. Medeiros, *Dissertacao de Mestrado*, 1998.
22. A. A. Garforth, Y. H. Lin, P. N. Sharratt and J. Dwyer, *J. Appl. Catal. A: General*, 1998, 169, 331.
23. F. Fruster, P. Tsiakaras, A. Parmaliana, A. Mezzapica and N. Giordano, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1998, 36, 39.
24. A. Holmstrong and E. M. Sorric, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 761.

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS Y MODIFICADAS NA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE POLIOLEFINAS

. Maria Leticia Murta Valle¹
 . Maria José O. C. Guimarães¹
 . Eduardo Falabella S-Aguiar^{1,2}
 . Eledir V. Sobrinho³
 . Cristiane M. S. Sampaio¹
 . Flávia S. Cabral¹

RESUMO

O craqueamento catalítico de polietileno de alta e baixa densidade e polipropileno foi realizado sobre zeólitas com diferentes níveis de desaluminização. Os polímeros comerciais foram purificados e as amostras preparadas como misturas físicas na proporção em peso 50% de polímero e 50% de catalisador. O craqueamento foi realizado em uma termo-balança SDT 2860 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments. A eficiência catalítica foi medida pela redução da temperatura inicial de degradação dos polímeros em relação aos polímeros puros. As zeólitas reduziram a temperatura inicial de degradação de um valor superior a 150°C em relação à dos polímeros puros. A arquitetura macromolecular dos polímeros e a desaluminização das zeólitas afetam a degradação catalítica. As zeólitas desaluminizadas possuem maior porosidade e sítios ácidos mais fortes do que a NaY de origem e estes fatores parecem atuar, em conjunto, na eficiência deste processo de craqueamento.

ABSTRACT

The catalytic cracking of high and low density polyethylene and polypropylene was carried out over several zeolites with different degrees of dealumination. The commercial polymers were purified and the samples were prepared as physical mixtures containing 50% w/w of the polymer. The cracking was performed in a thermal balance SDT 2860 Simultaneous DTA-TGA - TA Instruments. The catalytic activity was related to the initial cracking temperature reduction compared to the pure polymer. The polymer architecture and the zeolite dealumination seem to affect the catalytic degradation. The dealuminated zeolites mesoporosities and the acid strength are greater if compared with the parent NaY and both factors seem to act simultaneously in this cracking process.

INTRODUÇÃO

A reciclagem de materiais poliméricos é de grande interesse não só para os produtores e usuários desses materiais como, também, para os profissionais do meio ambiente (1-3).

¹ Escola de Química, Departamento de Processos Orgânicos - UFRJ

² CENPES/ DICAT - PETROBRAS

³ Escola de Engenharia, Departamento de Química - UFAL

Uma das soluções para resolver o problema do acúmulo do lixo plástico no meio ambiente é promover a sua degradação parcial utilizando processos térmicos e/ou catalíticos (4,5). A degradação parcial possibilita a recuperação de produtos de elevado valor agregado que podem ser destinados ao setor petroquímico.

O craqueamento de polímeros requer um sistema catalítico eficiente envolvendo um conhecimento detalhado das relações entre as propriedades do catalisador e da distribuição dos produtos (3,6,7). A atividade catalítica no craqueamento de moléculas orgânicas é função não apenas da força dos sítios ácidos como, também, da acessibilidade da molécula reagente aos sítios. No caso de macromoléculas, a atividade catalítica pode ser medida pela redução da temperatura inicial de decomposição da mistura polímero-zeólita, se comparada ao mesmo polímero craqueado na ausência de catalisador. Neste contexto, as zeólitas aparecem como uma possibilidade atraente para o craqueamento parcial (5,7,8).

Este trabalho tem como objetivo analisar a influência do grau de desaluminização de um conjunto de zeólitas Y, com diferentes mesoporosidades, na degradação catalítica de poliolefinas. Para este estudo foi utilizada análise termogravimétrica e polietileno de alta e baixa densidade e polipropileno como compostos modelo.

EXPERIMENTAL

As zeólitas Y desaluminizadas foram preparadas a partir de uma zeólita NaY por processos consecutivos de troca iônica e calcinação com vapor, conforme descrito na referência (9). Algumas das suas propriedades constam da Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades Texturais das Zeólitas Y

Zeólita ⁽¹⁾	SAR - Global	SAR - Redé	MiPV ⁽²⁾	MePV ⁽²⁾	Al/u.c. ⁽³⁾
ADZ1	3,8	5,6	0,326	0,092	29
USY2	3,5	15,2	0,255	0,105	11
ADZ2	11,2	16,2	0,358	0,191	11
USY3	12,7	36,7	0,325	0,178	6
ADZ3	27,8	33,8	0,360	0,188	6

⁽¹⁾ Conforme referência (9)

⁽²⁾ MiPV = Volume de microporos em cm³/g, MePV = Volume de mesoporos em cm³/g.

⁽³⁾ Al/u.c. = n° de átomos de alumínio por célula unitária.

A ativação das zeólitas desaluminizadas foi realizada à vácuo por um período de 8 horas, à temperatura de 120°C, para a retirada da água adsorvida pelos centros ativos.

Os *pellets* dos polímeros comerciais empregados foram tratados por um processo de solubilização/precipitação. Foi utilizado tolueno a 90°C para a solubilização dos polietilenos e triclorobenzeno a 140°C para o polipropileno. A precipitação dos polímeros foi feita utilizando metanol. Os polímeros precipitados (pó) foram filtrados à vácuo e secados em estufa à temperatura de 80°C até peso constante.

As amostras para análise de TGA foram preparadas como misturas físicas na proporção em peso 50% de polímero e 50% de catalisador. As análises

termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento SDT 2860 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min sob fluxo de N₂ na vazão de 100 ml/min.

Os pesos moleculares do polietileno de baixa densidade (PEBD), do polietileno de alta densidade (PEAD) e do polipropileno (PP) foram determinados por SEC (GPC Waters 150CVPlus), usando triclorobenzeno (TCB) como solvente a 135°C. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Pesos Moleculares das Poliolefinas

Polímero	Produtor	Mn ⁽¹⁾	Mw ⁽²⁾	Polidispersão
PEBD	POLIOLEFINAS	52.260	215.850	4,13
PEAD	POLIALDEN	38.367	97.040	2,52
PP	POLIBRASIL	88.570	246.330	2,78

⁽¹⁾ Mn = peso molecular numérico médio

⁽²⁾ Mw = peso molecular ponderal médio

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises no TGA evidenciaram que as zeólitas atuam de maneira significativa na redução da temperatura inicial de degradação das poliolefinas, conforme mostrado na Tabela 3 e nos termogramas das Figuras 1 a 6.

Tabela 3 - Efeito da Zeólita na Temperatura Inicial de Degradação das Poliolefinas

Polímeros	Catalisador	TDg (°C) ⁽¹⁾	ΔTDg (°C) ⁽¹⁾
PEBD	ADZ1	419	
	ADZ1	256	163
	USY2	252	167
	ADZ2	254	165
	USY3	249	170
PEAD	ADZ3	216	213
	ADZ3	449	
	ADZ1	277	172
	USY2	240	209
	ADZ2	254	195
PP	USY3	257	192
	ADZ3	240	209
	ADZ3	423	
	ADZ1	242	181
	USY2	216	207
	ADZ2	218	205
	USY3	224	199
	ADZ3	185	238

⁽¹⁾ TDg = Temperatura inicial de degradação

ΔTDg = Abaixamento da temperatura inicial de degradação

Os termogramas das Figuras 1 a 6 mostram um primeiro patamar de perda de massa à temperatura próxima a 100°C para as misturas polímero-zeólita. No caso dos polímeros puros, este patamar não foi observado. Esta perda inicial de massa foi, também, detectada por outros autores (3) e está relacionada à eliminação da água adsorvida ao catalisador, altamente higroscópico, no processo de manipulação das amostras. O segundo patamar, a partir de 200°C, está relacionado ao craqueamento catalítico dos polímeros.

As zeólitas USY2 e ADZ2 apresentam termogramas semelhantes (Figuras 1,3,5) enquanto a ADZ3 é mais ativa do que a USY3 (Figuras 2,4,6). A USY possui o mesmo teor de alumínio na rede do que a ADZ e uma quantidade superior de alumínio dentro dos poros.

Observa-se, para todas as poliolefinas, que a redução na temperatura inicial de craqueamento catalítico é mais significativa para graus de desaluminização da zeólita mais elevados. O polipropileno foi o que apresentou a maior variação na temperatura inicial de degradação.

Embora os polímeros sejam moléculas volumosas que não penetram nos poros, verifica-se um efeito importante do grau de desaluminização das zeólitas sobre o seu craqueamento. Zeólitas mais desaluminizadas significam sítios ácidos mais fortes, apesar do menor número, e maior acessibilidade. Considerando-se o abaixamento da temperatura inicial de degradação como uma medida da reatividade dos polímeros sobre as zeólitas, uma comparação entre ΔTDg para as zeólitas ADZ e número de alumínio por célula unitária (Al/u.c.) mostra uma maior reatividade para a zeólita ADZ3 (Al/u.c. ≅ 6), conforme Figura 7 e Tabela 1 (9).

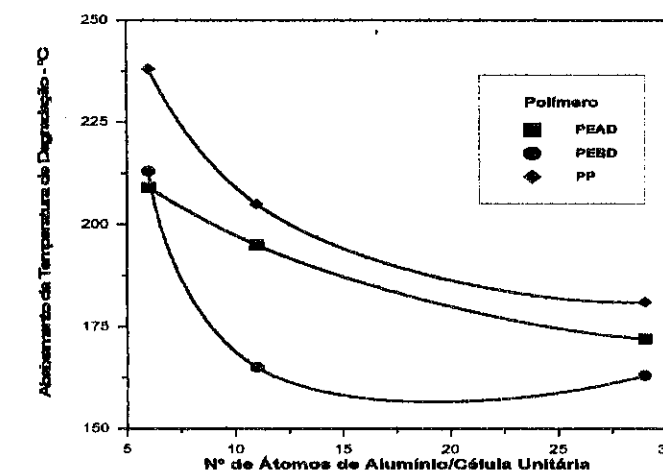


Figura 7- Abaixamento da Temperatura de Degradação com a Desaluminização - Zeólitas ADZ

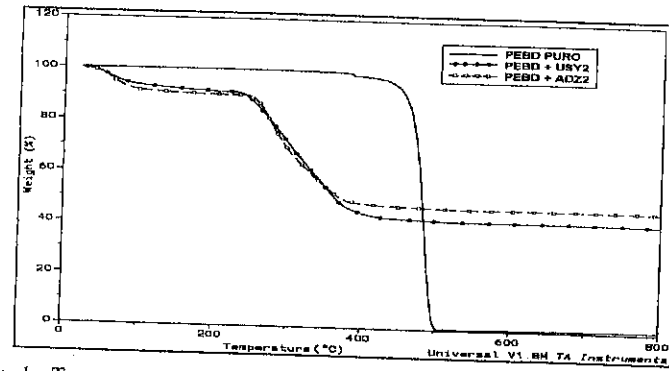


Figura 1 - Termograma da Degradação do PEBD sobre as Zeólitas USY2 e ADZ2.

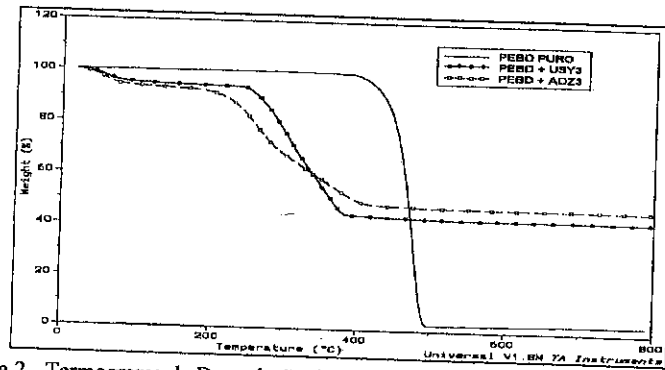


Figura 2 - Termograma da Degradação do PEBD sobre as Zeólitas USY3 e ADZ3.

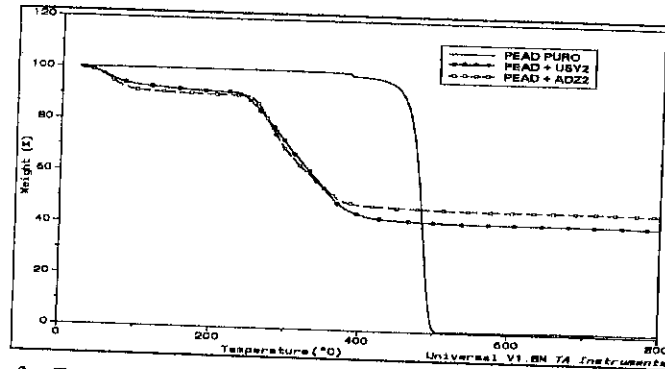


Figura 3 - Termograma da Degradação do PEAD sobre as Zeólitas USY2 e ADZ2.

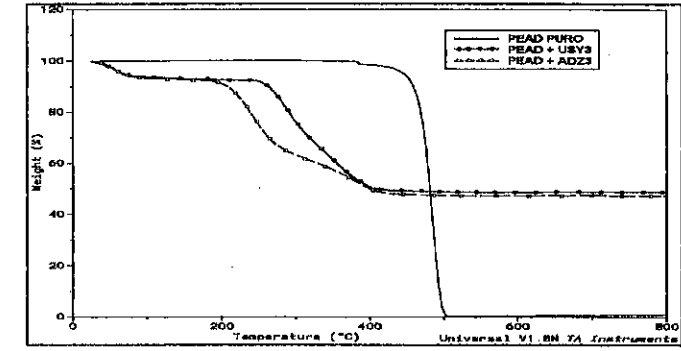


Figura 4 - Termograma da Degradação do PEAD sobre as Zeólitas USY3 e ADZ3.

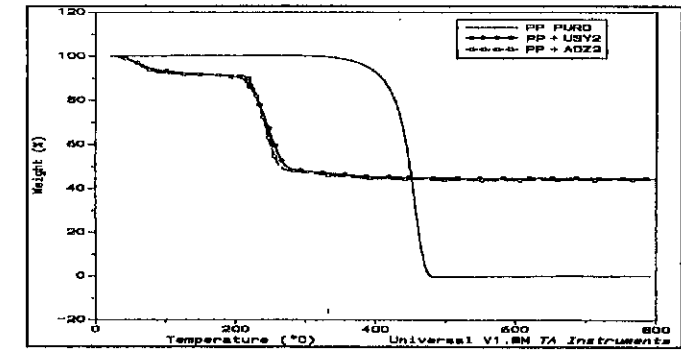


Figura 5 - Termograma da Degradação do PP sobre as Zeólitas USY2 e ADZ2.

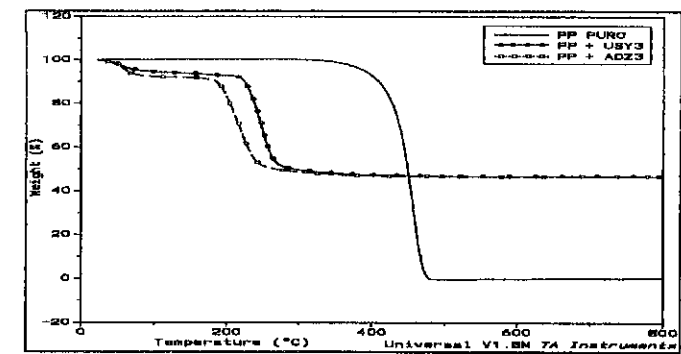


Figura 6 - Termograma da Degradação do PP sobre as Zeólitas USY3 e ADZ3.

O craqueamento das poliolefinas, devido à sua arquitetura molecular, envolve uma etapa inicial de pré-craqueamento na superfície externa e de craqueamento de fragmentos das moléculas nos poros zeolíticos. A Figura 7 mostra que o polipropileno é degradado mais facilmente do que os polietilenos. Este fato pode ser resultante da presença de um carbono terciário, na estrutura do polímero, ligado a um grupamento $-CH_3$. O efeito das zeólitas ADZ1, ADZ2 e USY2 sobre o polietileno de baixa densidade é menos pronunciado do que sobre o polietileno de alta densidade. Este fato deve-se, provavelmente, à linearidade do PEAD e à facilidade de penetração de fragmentos desta molécula nos poros.

Aparentemente, acessibilidade e força de sítios ácidos são fatores importantes no craqueamento catalítico de moléculas mais volumosas. Experimentos anteriores (9) nos quais as zeólitas ADZ foram usadas no craqueamento de 1,3,5-triisopropilbenzeno, mostraram que, no caso de moléculas com maior diâmetro cinético, para as quais os efeitos difusivos são significativos, atividades máximas são obtidas para teores de Al/u.c. \approx 11. Este valor é muito inferior ao reportado (30 Al/u.c.) para moléculas menores, tais como o n-hexano. Na degradação das poliolefinas, moléculas mais volumosas do que o 1,3,5-triisopropilbenzeno, as atividades máximas foram obtidas com a zeólita ADZ3 (Al/u.c. = 6), independente da arquitetura molecular dos polímeros empregados.

CONCLUSÕES

O craqueamento das poliolefinas sobre zeólitas desaluminizadas mostrou-se muito promissor. A redução na temperatura inicial de degradação por um valor superior a 150°C em relação aos polímeros puros é um fator importante na economicidade dos processos de tratamento de rejeitos plásticos. Os resultados mostraram que a arquitetura macromolecular dos polímeros e a desaluminização das zeólitas afetam a degradação catalítica. As zeólitas desaluminizadas possuem maior porosidade e sítios ácidos mais fortes do que a NaY de origem e estes fatores parecem atuar, em conjunto, na eficiência deste processo de craqueamento.

REFERÊNCIAS

1. M. M. Fairbanks, Anuário Brasileiro do Plástico, 1995, 6
2. J. Coronado, Plástico Moderno (1996) 26
3. R. Lin, R. L. White, J. Applied Polymer Science 38, 1995, 1151
4. Y. Ishiara, H. Nambu, T. Ikemura, T. Takesue, Journal of Applied Polymer Science 38, 1989, 1491
5. T. Hirota, F. N. Fagan, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 57, 1992, 161
6. P. L. Beltrame, P. Carmite, G. Audisio, F. Bertini, Polymer Degradation and Stability 26, 1989.
7. G. Audisio, F. Bertini, P. L. Beltrame, P. Carmite, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 57, 1992, 191
8. H. Ohkita, R. Nishiyama et al., Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1993, 3112
9. E. Falabella S. Aguiar, M. L. Murta Valle, E. V. Sobrinho, D. Cardoso, Zeolites; A Refined Tool for Designing Catalytic Sites, Elsevier Science B. V., 1995, 417

DIFUSÃO DE HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS EM ZEÓLITAS MESOPOROSAS

- Célio L. Cavalcante Jr.¹
- Neuma M. Silva²
- Eduardo F. Souza-Aguiar³

RESUMO

As zeólitas Y, utilizadas como principal componente ativo nos catalisadores do processo de craqueamento catalítico do petróleo em leito fluidizado (FCC), podem ser modificadas por troca iônica e retirada de átomos de alumínio da estrutura. As zeólitas Y desaluminizadas geralmente exibem uma maior estabilidade e contribuição de mesoporos, esperando-se assim, facilitar a difusão de moléculas maiores no interior dos cristais zeolíticos, algumas de grande interesse comercial, como hidrocarbonetos da faixa C₆-C₁₂. Neste trabalho, as propriedades difusivas de hidrocarbonetos parafínicos em uma zeólita Y desaluminizada foram avaliadas utilizando o método da coluna de comprimento zero (ZLC).

ABSTRACT

Y Zeolites, usually employed in fluid catalytic cracking, can be modified by removal of aluminum atoms from the zeolitic framework to present a greater mesoporous contribution, thus facilitating the diffusion of larger molecules like C₆-C₁₂ hydrocarbons within the zeolite crystals. This study shows the characterization of the diffusion properties of paraffinic hydrocarbons in these materials, using the zero length column (ZLC) method.

INTRODUÇÃO

As reações catalíticas com zeólitas, dada sua crescente importância industrial, principalmente no processo FCC - Fluid Cracking Catalysis, provocaram o interesse em aumentar a estabilidade térmica, hidrotérmica e seletividade destes materiais, através da retirada de átomos de alumínio de sua estrutura, modificando a cristalinidade com formação de mesoporos na estrutura zeolítica, com posterior lixiviação ácida para retirada dos alumínio extra-reticulares, aumentando o tamanho do poro¹. Tais modificações envolvem alterações tanto na textura quanto na seletividade e atividade catalítica, devendo serem realizados estudos para a caracterização textural e catalítica, bem como uma análise cinética (propriedades difusivas) e termodinâmica (equilíbrio), para uma correta avaliação da aplicabilidade comercial destes novos adsorventes mesoporosos. No caso particular da zeólita Y utilizada no processo FCC, sua modificação a adsorvente mesoporoso objetiva também aumentar a mobilidade de moléculas maiores no interior da rede cristalina, especialmente hidrocarbonetos na faixa C₆-C₁₂. Um estudo mais detalhado quanto à preparação, caracterização e avaliação

¹ GPSA, Departamento de Engenharia Química - Univ. Federal do Ceará

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Univ. Fed. do R. G. Norte

³ Divisão de Catálise, Cenpes - PETROBRAS

catalítica destes materiais já foi realizado, indicando que estas novas zeólitas são bastante estáveis e pouco menos ativas que as zeólitas Y microporosas¹.

Este trabalho procurou determinar as difusividades de hidrocarbonetos parafínicos em uma zeólita Y mesoporosa, permitindo uma análise primária dos mecanismos cinéticos nestes materiais. As medidas de difusividades experimentais foram efetuadas e testadas utilizando-se o método experimental ZLC - *Zero-Length Column*, que tem a vantagem de minimizar a interferência de efeitos externos à partícula cristalina sobre os resultados experimentais (efeito térmico, efeito de filme e efeito de leito).

EXPERIMENTAL

A zeólita Y mesoporosa (USY1) utilizada nos experimentos origina-se de uma amostra NaY submetida à troca iônica indireta com cátions amônio, seguida de decomposição térmica entre 300 e 400°C obtendo HY com um posterior tratamento hidrotérmico a 600°C para retirada de átomos de alumínio pela quebra das ligações Al-O-Si. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades da amostra utilizada¹.

Tabela 1 - Propriedades das Zeólitas USY1¹

Razão Silício/Alumínio Reticular	5,4
Área Específica Total (BET)	655 cm ² /g
Volume de Microporos	0,288 cm ³ /g
Volume de Mesoporos	0,077 cm ³ /g
Diâmetro Médio de Mesoporo	70 Å
Raio médio dos cristais	0,2 µm

Foi utilizado o método ZLC, originalmente desenvolvido para medidas de difusividades intracristalinas em adsorventes zeolíticos em sistemas gasosos². A vantagem deste método é atribuída ao uso de pequenas quantidades de adsorvente (1-2mg), que minimiza efeitos de dispersão axial e vazões relativamente grandes de gás de arraste, que minimizam efeitos externos de resistência à transferência de calor e massa. Estima-se a difusividade a partir de uma curva de dessorção obtida quando uma pequena quantidade de zeólita, previamente equilibrada com uma concentração conhecida de adsorbato, é sujeita então a uma purga com alto fluxo de gás de inerte, de forma a aproximar da situação ideal, ou seja, manter a concentração na superfície externa das partículas próxima a zero. Deste modo, a dessorção é completamente controlada pela difusão intracristalina. A taxa de dessorção é então medida pelo acompanhamento da composição do efluente, através de um detector apropriado para baixíssimas concentrações. Este método foi utilizado por Eic e Ruthven², para medidas de difusão de aromáticos em cristais de NaX² e para medidas de difusão de parafinas lineares e ciclohexano em cristais de 13X e 5A³. Outros autores vêm utilizando o método ZLC para diversos sistemas de cristais zeolíticos^{4,5,6,7} e em *pellets* constituídos de aglomerados cristalinos unidos por um suporte amorfo^{8,9,10}.

O aparato experimental é similar ao convencional cromatográfico gasoso, exceto que a coluna empacotada é substituída por uma instalação na forma de uma camada muito fina de cristais zeolíticos, disposta entre dois discos porosos sinterizados (ver Figura 1).

Durante cada corrida experimental, o adsorvente era inicialmente levado ao equilíbrio com um dado adsorbato pela passagem contínua de um gás inerte, contendo uma pequena quantidade do adsorbato. Atingido o equilíbrio, trocava-se rapidamente a corrente inicial por uma corrente de gás inerte puro, de modo a deslocar a substância adsorvida. O adsorbato era então dessorvido dos cristais, e a taxa de dessorção, determinada a partir da queda da concentração do adsorbato no fluido ao longo do tempo, era usada para avaliar o coeficiente de difusão no poro.

A queda da concentração do hidrocarboneto com o tempo era acompanhada utilizando um detector de ionização de chama (FID) de um cromatógrafo a gás. As difusividades foram medidas a diferentes temperaturas.

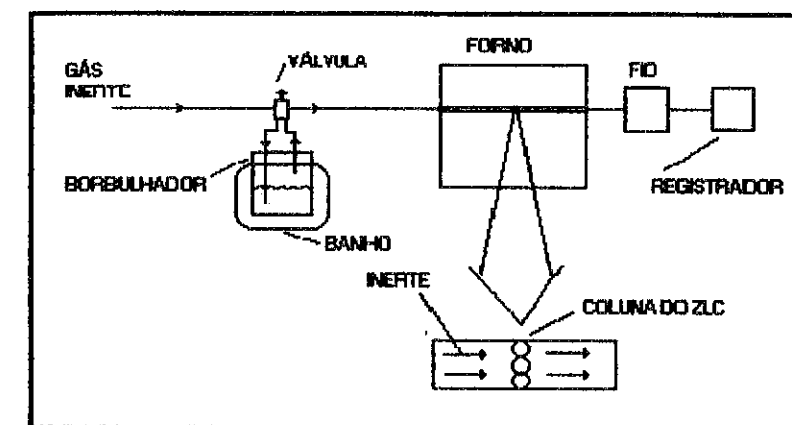


Figura 1 - Esquema Experimental do ZLC

MODELO MATEMÁTICO

A descrição matemática do ZLC tem como ponto de partida um balanço de massa numa área transversal à coluna, juntamente com a equação da difusão, assumindo cristal esférico de raio r_c .

$$V_c \frac{\partial q}{\partial t} = -F_p C \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2 \partial q}{r \partial r} \right) \quad (2)$$

As condições iniciais e de contorno, assumindo desprezível resistência de filme externa, são:

$$t \leq 0, q = q_0 = KC_0 \text{ para todo } r$$

$$t > 0, r = 0, \partial q / \partial r = 0$$

$$r = r_c, -D \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_c = \frac{r_c}{3V_c} F_p C = \frac{r_c}{3V_c} F_p \frac{q}{K}$$

A solução, em termos de concentração do sorbato no fluido, é dada por Crank¹¹:

$$\frac{C}{C_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\exp(-\beta_n^2 D_c t / r_c^2)}{\beta_n^2 + L(L-1)} \right\} \quad (3)$$

onde:

$$L = \frac{1}{3} \frac{F_p}{V_c} \frac{r_c^2}{KD_c} \quad (4)$$

$$\beta_n \cot \beta_n + L = 1 \quad (5)$$

Um gráfico semi-logarítmico de C/C_0 versus tempo irá permitir estimar, usando os dados para tempos suficientemente longos, na forma da equação 6, o valor do coeficiente de difusão D_c .

$$\ln \frac{C}{C_0} \approx \ln \left[\frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)} \right] - \frac{\beta_1^2 D_c t}{r_c^2} \quad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 2 e 3. A Figura 2 apresenta curvas da dessorção de n-heptano em cristais de zeólitas Y mesoporosas em temperaturas entre 150 e 210°C. Observa-se um aumento na cinética da dessorção com a elevação da temperatura, característico dos processos difusivos. Os valores estimados para as constantes difusivas de tempo (D_c/r_c^2) de n-heptano em zeólitas Y mesoporosas, a partir destas corridas experimentais, estão resumidos na Tabela 2. A Tabela 2 apresenta também os valores obtidos para o parâmetro L e para KV_c . Na Figura 2, encontra-se plotado a curva resultante do ajuste utilizando os parâmetros estimados.

A Figura 3 apresenta as curvas de dessorção de n-decano em cristais de zeólitas Y mesoporosas a temperaturas entre 150 e 210°C. Observa-se uma cinética mais lenta que a do n-heptano, uma vez que a molécula de n-decano tem um tamanho consideravelmente maior que a molécula de n-heptano. Observa-se ainda que as curvas de dessorção são praticamente independentes da temperatura, o que é usualmente observado com o aumento do tamanho das moléculas adsorvidas⁶. Os valores estimados para os parâmetros (D_c/r_c^2 , L e KV_c) de n-decano em zeólitas Y mesoporosas, a partir destas corridas experimentais, estão também resumidos na Tabela 2 apresentando valores muito próximos, especialmente entre 150 e 180°C.

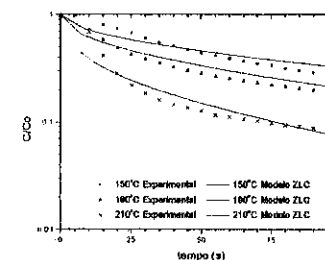


Figura 2 – Dessorção de n-heptano em zeólita Y mesoporosa

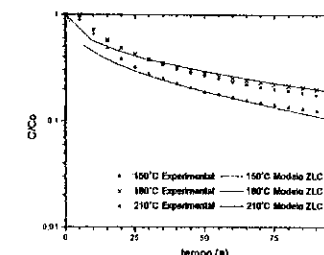


Figura 3 – Dessorção de n-decano em zeólita Y mesoporosa

Tabela 2 – Constantes Difusivas de Tempo de n-heptano e n-decano em Zeólita Y mesoporosa

Componente	Temperatura (°C)	Vazão de N ₂ (ml/min)	L	KV _c	D _c /r _c ² (s ⁻¹)
n-heptano	210	30	7.703	12.73	1,70 x 10 ⁻³
	180	30	3.888	31.52	1,36 x 10 ⁻³
	150	30	2.817	52.50	1,13 x 10 ⁻³
n-decano	210	40	6.546	21.76	1,56 x 10 ⁻³
	180	40	5.462	39.12	1,04 x 10 ⁻³
	150	40	5.462	39.12	1,10 x 10 ⁻³

O efeito da temperatura sobre as propriedades difusivas pode ser estudado utilizando a equação de Arrhenius:

$$D_c = D_{\infty} \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (7)$$

Conforme a equação 7, um gráfico semi-logarítmico de D_c versus $1/T$ possibilitará estimar a energia de ativação do processo difusivo. A Figura 4 apresenta os valores de D_c/r_c^2 em função da temperatura para os dois componentes estudados. Observa-se que a influência da temperatura é relativamente pequena em ambos os casos, sendo menos acentuada para o n-decano, conforme já usualmente observado para moléculas de maior tamanho⁶. A energia de ativação é muito baixa (cerca de 3,2 Kcal/mol) para ambos

componentes indicando não ter a temperatura um efeito muito forte sobre as propriedades difusivas no interior dos canais zeolíticos desta amostra.

Utilizando o raio médio dos cristais da amostra utilizada, encontram-se valores estimados para o coeficiente de difusão de ambos componentes na grandeza de 10^{-13} cm^2/s na faixa de temperaturas estudada. Eic e Ruthven³ reportam valores na ordem de 10^{-7} - 10^{-8} cm^2/s para a difusividade de n-heptano e n-decano em cristais de NaX (com diâmetro 50-100 μm) a 85°C. A grande diferença nos valores de difusividade pode ser atribuída a barreiras à transferência de massa na superfície do cristal e já foi observada para outros sistemas, por exemplo, difusão de ciclohexano em silicalita¹². Eic e Ruthven³ reportam ainda energias de ativação na ordem de 4,0-5,0 Kcal/mol para o mesmo sistema, não muito diferente do valor obtido para os cristais mesoporosos deste trabalho.

Os resultados experimentais obtidos do ZLC permitem ainda estimar os valores de L e KV_c . A expressão de vant Hoff, da termodinâmica clássica, permite estimar o valor da entalpia de adsorção, utilizando os dados da constante de equilíbrio K versus $1/T$.

$$K = K_o \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (8)$$

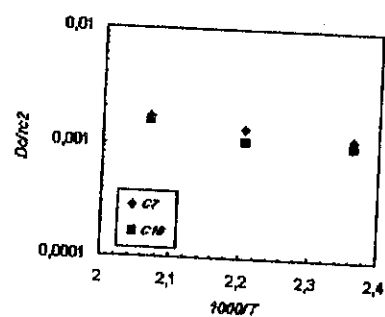


Figura 4 - Gráfico de Arrhenius para n-heptano e n-decano em zeólita Y mesoporosa

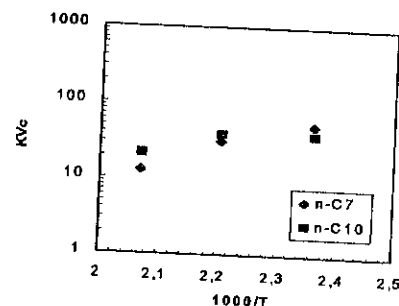


Figura 5 - Gráfico de vant Hoff para n-heptano e n-decano em zeólita Y mesoporosa

A Figura 5 apresenta o gráfico de vant Hoff para os resultados obtidos com n-heptano e n-decano. Do gráfico, pode-se estimar o valor da entalpia de adsorção para ambos os componentes em cerca de 8,0 Kcal/mol, não sendo observado diferença significativa para o valor relativo da constante de equilíbrio entre os dois componentes. Este valor encontra-se na faixa usualmente observada para hidrocarbonetos em zeólitos tipo Y¹³.

CONCLUSÕES

Este estudo apresentou os resultados de corridas experimentais utilizando o método ZLC para dessorção de componentes parafínicos C₇ e C₁₀ em zeólitas mesoporosas tipo Y. Verificou-se que a cinética de dessorção do n-heptano é um pouco mais rápida do que o n-decano, com constantes difusivas de tempo crescentes com o aumento de temperatura do sistema. Foram também apresentados gráficos mostrando o efeito da temperatura sobre a constante difusiva e sobre a constante de equilíbrio, permitindo estimativas dos valores da energia de ativação e da entalpia de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, ao PPGEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

NOMENCLATURA

C	concentração no fluido
C_o	concentração no fluido em $t=0$
D_c	difusividade intracristalina
E_a	energia de ativação
F_p	vazão volumétrica do gás de purga
K	constante de equilíbrio de adsorção
L	parâmetro adimensional
q	concentração na fase adsorvida
q_o	concentração na fase adsorvida em $t=0$
R	constante dos gases
r	distância radial
r_c	raio do cristal
T	temperatura
V_c	volume total de adsorvente na coluna ZLC
β	raízes da equação auxiliar
$-\Delta H$	entalpia de adsorção

REFERÊNCIAS

1. E.V. Sobrinho, *Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminação em Série*. Tese de Mestrado, São Carlos: UFSCar, 1993.
2. M. Eic, e D.M. Ruthven, *Zeolites*, 1988, 8, 40.
3. M. Eic, e D.M. Ruthven, *Zeolites*, 1988, 8, 472.
4. P. Voogd, H. van Bekkum, D. Shavit e H.W.Kouwenhoven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 21, 3575-3580.
5. J. Hufton, e, D.M. Ruthven. Diffusion of Light Alkanes in Silicalite Studied by the ZLC Method. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1993, 32 (10), 2379.
6. C. L. Cavalcante Jr., M. Eic, D.M. Ruthven e M.L. Ocelli, *Zeolites*, 1995, 15, 293-307.
7. S. Brandani, J.R. Hufton e D.M. Ruthven, *Zeolites*, 1995, 15, 624-631.
8. D.M. Ruthven e Z. Xu, *Chem. Eng. Sci.*, 1993, 48, 138, 3307-3312.
9. J.A.C. Silva e A.E. Rodrigues, em *Adsorção: Fundamentos e Aplicações em Processos de Separação e Catálise – Anais do I Encontro Brasileiro sobre Adsorção (1996)*, Imprensa Universitária UFC, 1997, 70-77.
10. A.M. Guimarães, E.C. Biscaia Jr. E C.L. Cavalcante Jr., em *Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Uberlândia, MG, 1996.
11. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, London: Oxford University Press, 91, 1956.
12. C. L. Cavalcante Jr., *Hindered Diffusion in Silicalite and Offretite-Erionite Zeolites*, PhD Thesis, University of New Brunswick, Canada, 1993.
13. D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Selección de Catalizadores para la Síntesis de Acetal a partir de Etanol y Acetaldehído

Maria Rosa Capeletti ¹
 Gabriela de la Puente ¹
 Ulises Sedran ¹

RESUMO

Foi estudada a síntese do acetal (1,1 dietóxi-etano), que pode utilizar-se como aditivo para combustíveis Diesel, a partir de etanol e acetaldeído sobre catalisadores sólidos ácidos (catalisadores de craqueamento de hidrocarbonetos, mordenita, heteropoliácido, resina sulfônica de troca iônica) em um reator descontínuo de mistura perfeita a 20 °C e diversas pressões. Nestas condições, em fase líquida, todos os catalisadores se mostraram ativos e altamente seletivos para a reação em questão, sendo possível estabelecer uma ordem na qual o heteropoliácido e a resina apresentaram performances muito melhores que as dos outros catalisadores, alcançando conversões de equilíbrio. Foram também realizadas experiências em um reator de fluxo empistonado (em pulsos e com injeção contínua) a temperaturas superiores a 100 °C, que mostraram uma produção muito baixa de acetal e uma produção elevada de um trimer do acetaldeído. A utilização de solventes permitiu o deslocamento do equilíbrio para valores superiores de conversão. Embora os catalisadores utilizados apresentem propriedades ácidas distintas, não é evidente a relação direta entre acidez e atividade dos mesmos. Foi proposto um mecanismo de reação envolvendo sítios ácidos protônicos.

ABSTRACT

The synthesis of acetal (1,1 diethoxyethane), which can be used as an additive for diesel fuels, was studied using ethanol and acetaldehyde in a stirred batch reactor at 20 °C and various pressures, with different acidic catalysts (cracking catalysts, mordenite, heteropolyacid, sulfonic ion exchange resin). Under these liquid phase conditions, all the catalysts were active and highly selective. A ranking of catalyst performances was established in which the heteropolyacid and the resin showed to be much better than the other catalysts, reaching conversions close to equilibrium values. Some other experiments were performed in a flow reactor at temperatures above 100 °C (pulses and continuous feed) that showed very low yields of acetal and significant yields of an acetaldehyde trimer. By using solvents it was possible to reach conversions higher than

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE

those of equilibrium. Even though the catalysts had very different acidic properties, it is not apparent that a clear relationship between acidity and catalytic activity exists. A reaction mechanism was proposed in which protonic acid sites are involved.

INTRODUCCIÓN

El 1,1-dietoxietano (acetal) puede obtenerse a partir de la adición de etanol y acetaldehído, catalizada por ácidos, como se muestra en el siguiente esquema:



El acetal se utiliza como solvente, como compuesto intermediario en la síntesis de compuestos químicos y como protector del grupo carbonilo en cetonas y aldehídos en la industria farmacéutica y de fragancias¹. Interesantemente, el acetal puede mezclarse en muy diversas proporciones con combustibles diesel, y algunas publicaciones recientes informan que puede usarse como aditivo, ya que podría aumentar el número de cetanos y ayudaría en la combustión de las mezclas resultantes^{2,3}. Además, la relación O/C en el acetal es mayor que la de los aditivos convencionales de las gasolinas. Por otro lado, la posibilidad de usar fuentes renovables (el etanol puede obtenerse de la caña de azúcar u otra fuente vegetal) hace esta opción muy atractiva frente a aquellas que utilizan fuentes no renovables.

La síntesis de acetal a partir de etanol y acetaldehído se conduce típicamente bajo condiciones de catálisis homogénea, usando como catalizador ácidos inorgánicos fuertes tales como sulfúrico o fosfórico⁴. La reacción es reversible y exotérmica por lo que existe una manifiesta limitación termodinámica sobre la conversión de equilibrio, la cual es aproximadamente 50% a 20°C⁵. El mecanismo de reacción en medio homogéneo incluye sucesivos pasos de protonación y ataques nucleofílicos con formación intermedia del hemiacetal, que es un compuesto inestable.

La desventaja de usar ácidos líquidos como catalizador es obvia, por lo que sería deseable contar con catalizadores heterogéneos. Sin embargo, hasta el momento, existen muy pocas publicaciones sobre este tema, y sólo unas pocas patentes describen la utilización de resinas sulfónicas de intercambio y catalizadores zeolíticos⁶. En este sentido es necesario buscar un catalizador ácido sólido estable, activo y selectivo para la síntesis de acetal.

El objetivo de este trabajo es informar sobre la performance en la síntesis de acetal de catalizadores sólidos ácidos de diferente tipo, comerciales, naturales y obtenidos en laboratorio. Se investigó también sobre la relación entre la actividad y las propiedades de los catalizadores.

EXPERIMENTAL

Se utilizaron catalizadores ácidos de distinto tipo: una resina de intercambio iónico (A15), de poliestireno-polidivinilbenceno, sulfónica, (Amberlyst 15 Wet, Rohm&Haas),

un heteropoliácido de tipo Keggin, el dodecatungstosulfónico, soportado sobre sílice (HPA/sílice, INCAPE), zeolita mordenita (M, Norton), y catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos (amorfo: LA-LPV y HA-HPV, Kefjen; zeolíticos: Isoplus 1000 (I-1000) y BR 1160 (CAT-A), Engelhard).

Los catalizadores se caracterizaron por adsorción de nitrógeno a 77 K para determinar sus propiedades físicas, y por desorción de amoníaco a temperatura programada para determinar su acidez⁷. En el caso de la resina A15, el número de sitios ácidos protónicos se evaluó por intercambio y titulación convencional. El tamaño de celda unitaria de los catalizadores de FCC se determinó mediante la norma ASTM-3942-85. Las propiedades de los catalizadores utilizados se presentan en la Tabla 1.

Table 1. Propiedades de los catalizadores utilizados.

Catalizador	Descripción	Sup.BET (m ² g ⁻¹)	Acidez (meq g ⁻¹)	k (l mol ⁻¹ min ⁻¹)
A15	Resina sulfónica	45	4.7 ^a	4.53
M	Mordenita	436	0.649	0.20
CAT-A	Cat FCC zeolítico, TCU: 24.72 Å	342	0.540	0.08
I-1000	Cat FCC zeolítico, TCU: 24.40 Å	336	0.474	0.23
HA-HPV	Cat FCC amorfo 25% Al ₂ O ₃	454	0.382	0.02
LA-LPV	Cat FCC amorfo 12% Al ₂ O ₃	559	0.350	0.12
HPA	Ácido dodecatungstosulfónico	6	1.04 ^b	1.98

^a miliequivalentes H⁺ g⁻¹

^b Calculado

La reacción de formación de acetal se estudió en distintas condiciones, utilizando un reactor batch de mezcla perfecta (Parr, 300 ml) en condiciones de fase líquida, una temperatura de 20°C, relación estequiométrica de reactivos (100 ml totales), presión entre 1-10 bar y masas de catalizador entre 0.25-1 g. Se tomaron muestras durante un tiempo total de reacción de 3 horas. Se realizaron también experiencias utilizando solventes (hexano y tolueno) con relaciones volumétricas de solvente a reactivos (R) de 3:1 y 2:1 para el mismo volumen total de 100 ml. También se utilizó un reactor de flujo pistón con pulsos y alimentación continua de reactivos, con temperaturas entre 100-350°C, en ausencia (reacción homogénea) y presencia de catalizador (CAT-A), con tiempos de residencia estimados de 3.7s (pulso) y 2.15s (flujo).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Experiencias exploratorias realizadas en el reactor discontinuo agitado demostraron que temperatura ambiente y presión atmosférica eran parámetros experimentales convenientes para seguir la evolución de la conversión en función del tiempo, por lo que los diversos catalizadores se estudiaron bajo estas condiciones. En estas condiciones todos los catalizadores resultaron activos para la síntesis de acetal y mostraron una selectividad cercana al 100% en la mayoría de los casos, observándose sólo pequeñas cantidades de compuestos trimeros del acetaldehído. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores fue cuantitativamente diferente, como puede observarse en la Figura 1, donde se presenta la conversión de etanol lograda en función del tiempo de reacción a

20°C al utilizar 100 ml de reactivos y 1 g de catalizador. Los catalizadores más activos fueron el HPA/silice y la resina sulfónica que alcanzaron valores de conversión cercanos al de equilibrio (50%) poco después de iniciada la reacción. Los otros catalizadores (zeolíticos CAT-A e I-1000, amorfos LA-LPV y HA-HPV y zeolita mordenita) mostraron perfiles de conversión que aumentan más suavemente, alcanzando a los 120 minutos valores de conversión de 11.7, 26, 13.3, 3.3 y 18.5 % respectivamente.

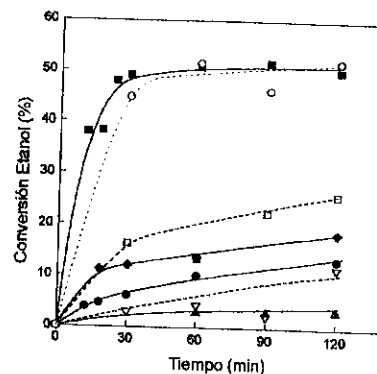


Figura 1: Conversión de etanol en función del tiempo de reacción. 1g catalizador, 100ml reactivos, T:20°C. Símbolos: (■) A15, (◆) M, (▽) CAT-A, (□) I-1000, (▲) HA-HPV, (●) LA-LPV, (○) HPA.

A partir de los datos de conversión de etanol en función del tiempo de reacción y de los respectivos balances de masa en el reactor, y para facilitar la comparación de resultados, se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas para cada uno de los catalizadores, correspondientes a un modelo cinético simple que considera primer orden para ambos reactivos, ($r = k \cdot C_{\text{Etanol}} \cdot C_{\text{Acetaldehído}} - C_{\text{Acetal}} \cdot C_{\text{Agua}} / K_{\text{eq}}$). Como era de esperarse, dichas constantes (ver Tabla 1) reflejan los perfiles de actividad de la Figura 1, y permiten establecer el siguiente ordenamiento de performances: A15 > HPA > I-1000 > M > LA-LPV > CAT-A > HA-HPV.

Para todas las condiciones estudiadas con el reactor de flujo (alimentación continua o con pulsos, con presencia o ausencia de catalizador), se obtuvo muy baja producción de acetal (<1%), lo cual es consistente con los datos termodinámicos del sistema, que predicen bajas conversiones a temperaturas elevadas, y una alta producción de un trimero del acetaldehído (>14%). Estas experiencias se cumplieron con tiempos de residencia que reprodujeron los mencionados en patentes que mencionan la posibilidad de producir acetal en cantidades significativas en ausencia de catalizador⁸.

Los resultados pueden discutirse teniendo en cuenta las propiedades de los catalizadores. Si se considera la acidez (ver Tabla 1), no existe aparentemente ninguna relación clara entre las actividades observadas (constantes cinéticas o conversiones alcanzadas) y la cantidad de acidez de los catalizadores, aunque las comparaciones deben ser cuidadosas, debido a las diferencias inherentes a cada tipo de catalizador. No obstante, si se comparan dos catalizadores del mismo tipo, como ser los comerciales de FCC (I-1000 y CAT-A) que contienen zeolita Y, y donde se puede asumir que la zeolita es el único componente activo, se observa que el CAT-A, que tiene una acidez mayor a la del I-1000, presenta una actividad menor.

Otras propiedades importantes, tales como la superficie específica, el volumen de poros o aún la estructura porosa, parecen no tener un efecto importante sobre la performance del catalizador. Por ejemplo en los catalizadores zeolíticos de FCC la zeolita Y tiene una red tridimensional de poros formados por anillos de 12 tetrahedros (TO₄, T: Si, Al), que

definen aperturas de 7.4 Å y cavidades de 13 Å. La zeolita mordenita tiene un sistema poroso pseudo-unidireccional con poros de aproximadamente 6.5 Å definidos también por anillos de 12 miembros. Los otros catalizadores estudiados presentan poros de tamaño mucho mayor a los mencionados. El tamaño molecular de reactivos y productos permite pensar que éstos se acomodarán fácilmente en los distintos sistemas porosos y consecuentemente no es de esperar ningún efecto de selectividad de forma o restricción difusional.

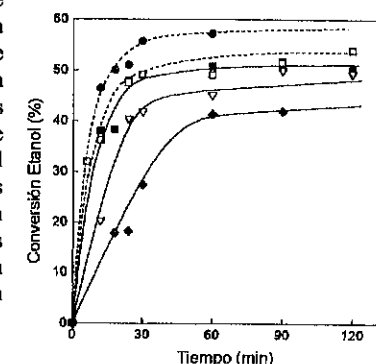


Figura 2: Conversión de etanol en función del tiempo de reacción, Cat. A15. Efecto de la relación catalizador/reactivo y presión. Volumen de reactivos 100ml, T: 20 °C. Símbolos: (■) 1 bar, 1g cat; (▽) 1 bar, 0.5 g cat; (◆) 1 bar, 0.25 g cat (□) 5 bar, 1g cat; (●) 10 bar, 1g cat.

Debe considerarse que es factible que el catalizador HPA/silice se disuelva en el sistema reaccionante, por lo que no resultaría así adecuado a los objetivos de este trabajo, requiriendo un anclaje más efectivo a la superficie del soporte.

Dado que el catalizador A15 fue el que presentó mejor performance, se decidió estudiarlo bajo diferentes relaciones catalizador-reactivo. Como era de esperar para un sistema de estas características, cuanto mayor es la relación catalizador-reactivo, más rápida es la evolución de la conversión hacia los valores de equilibrio en función del tiempo de reacción. Los resultados se presentan en la Figura 2, junto con experiencias realizadas a presiones de 5 y 10 bar. En esta figura se observa que el efecto favorable de la presión es moderado a 5 bar y algo más notable a 10 bar.

El agua, uno de los productos de reacción, podría jugar un rol adverso en el equilibrio de la reacción, particularmente si se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Esto fue verificado en experimentos realizados utilizando el catalizador A15 pre-humedecido y secado a 100°C, en los cuales se pudo observar que el catalizador seco presentó una producción de acetal mayor a la lograda por el catalizador en el cual el agua estaba presente antes de iniciarse la reacción⁹. Dado que se trata de una reacción de equilibrio, la eliminación de algún producto del medio de reacción haría que el equilibrio se desplace hacia el lado de los mismos. Para verificar esta hipótesis, se agregaron n-hexano y tolueno al medio de reacción, de manera que el acetal formado se

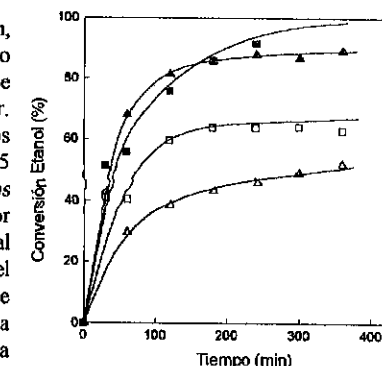


Figura 3: Conversión de etanol en función del tiempo de reacción, Cat. A15. Efecto de la presencia de solventes. Volumen de reactivos: 100 ml, 1g cat. T: 20 °C. Símbolos: (■) hexano, R 2:1; (▲) tolueno, R 2:1; (□) hexano, R 3:1; (△) tolueno, R 3:1.

solubilizara en mayor medida en estos solventes, permitiendo que la reacción avance particularmente en el medio acuoso. Como puede observarse en la Figura 3, es posible lograr conversiones de casi 100% según el solvente y la relación empleados. Así, las mayores conversiones se logran cuando la relación solvente:reactivos es 2:1. En particular, para cualquiera de las relaciones usadas, el hexano permite alcanzar conversiones mayores que las logradas cuando se utiliza tolueno, probablemente debido a las distintas solubilidades relativas del acetal en estos solventes y en medio acuoso. Otra ventaja derivada de la utilización de solventes es el hecho de que luego de finalizada la reacción, el producto de interés (acetal) podría ser separado más fácilmente de la mezcla de productos y reactivos, a diferencia de lo que ocurre cuando se tiene la mezcla de acetal, agua, etanol y acetaldehído en la que se producen azeótropos binarios y ternarios.

El rol de las propiedades ácidas del catalizador puede justificarse teniendo en cuenta el siguiente mecanismo de reacción propuesto, esquematizado en la Figura 4. Aceptando que la descripción del mecanismo de reacción en medio homogéneo puede extenderse a la reacción catalizada por sólidos, podría considerarse como paso inicial la protonación del átomo de oxígeno del grupo carbonilo del acetaldehído por un sitio ácido de la superficie del catalizador, al cual seguiría el ataque nucleofílico de una molécula de alcohol^{10, 11}. Luego la especie intermediaria (hemiacetal protonado) podría devolver un protón a la superficie del catalizador, o también hacia el medio de reacción si hay agua presente, para desorber como hemiacetal. Este compuesto podría a su vez ser protonado en el grupo OH por el catalizador, y perdiendo una molécula de agua se formaría un oxoanión que podría sufrir un nuevo ataque nucleofílico del alcohol. Al perder este compuesto intermediario un protón, se formaría finalmente el acetal. En la formación del hemiacetal intermediario, la adición nucleofílica de una molécula de alcohol al grupo carbonilo y la posterior protonación, también podrían considerarse como el primer paso, o que el ataque nucleofílico y la protonación sean concertados, pero éstas serían alternativas menos factibles¹⁰.

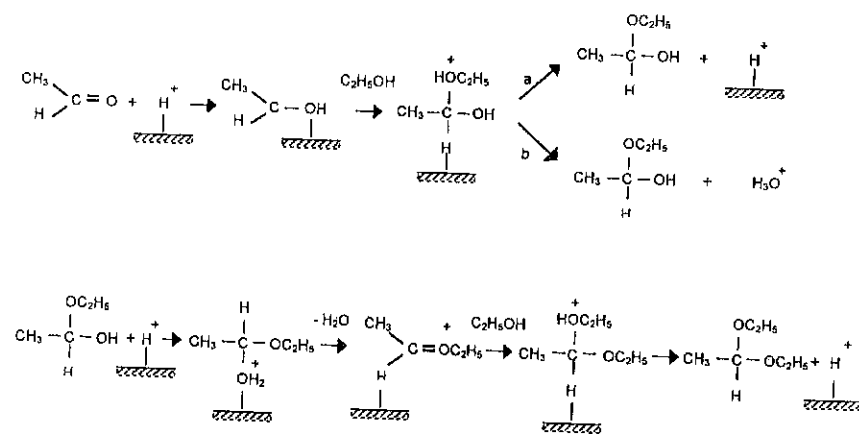


Figura 4: Síntesis de acetal a partir de etanol y acetaldehído sobre catalizadores ácidos. Mecanismo de reacción propuesto.

Para este mecanismo es evidente que los sitios protónicos, y su fuerza, juegan un papel muy importante. Así, la mayor acidez y fuerza ácida de la resina, que a diferencia de los otros catalizadores, tiene sólo sitios Brønsted asociados a los grupos sulfónicos, podría justificar su mejor performance. Si se comparan sobre esta base dos catalizadores del mismo tipo, tales como los zeolíticos de FCC (I-1000 y CAT-A), el catalizador CAT-A presenta una cantidad de acidez más elevada, pero la fuerza ácida del I-1000 es superior debido a la mayor aislación de sus sitios derivada de su desaluminización más severa (ver tamaños de celda unitaria en Tabla 1), lo cual indicaría que esta última propiedad sería la controlante sobre la actividad del catalizador.

CONCLUSIONES

Es posible sintetizar acetal selectivamente a partir de etanol y acetaldehído en condiciones de fase líquida utilizando catalizadores ácidos de diferentes tipos. Todos los catalizadores estudiados (catalizadores de FCC, zeolita mordenita, heteropolíacido y resina sulfónica) resultaron activos para la reacción, pero la resina, con la cual se logran valores de conversión cercanos a los de equilibrio (50%) mostró la mejor performance. No se observó una relación clara entre la actividad y la cantidad de acidez o las propiedades físicas del catalizador. Se propuso un mecanismo de reacción que involucra la adición de un protón del catalizador al acetaldehído, el ataque nucleofílico del alcohol y la posterior eliminación de un protón del intermediario para formar el hemiacetal; a partir de éste, un segundo proceso similar (protonación del hemiacetal, ataque nucleofílico por el alcohol y eliminación de un protón) lleva a la producción del acetal. Los resultados muestran que la propiedad catalítica controlante sería la fuerza ácida de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó mediante la contribución financiera de la Universidad Nacional del Litoral, Argentina (Secretaría de Ciencia y Tecnología, Proyecto 12/H163).

REFERENCIAS

1. F. A. J. Meskens. *Synthesis* 7 (1981) 501.
2. K. Bonhoff, F. Obenaus. *Pat DE 29 11 411* (1980), a Daimler Benz, Germany.
3. K. Oppenlaender, F. Merger, R. Strickler, F. Hovemann, H. Schmidt, K. Starke, K. Stork, W. Vodrazka. *Eur. Pat. Appl. 14,922* (Cl.C10L1/02), (1980), a BASF AG, Germany.
4. M. Kaufhold, M. El-Chahawi. *Pat. DE 44 04 515 A1* (1995), a Huls AG, Germany.
5. S. Larrondo, F. Mariño, M. Chocrón, N. Amadeo, M. Laborde. Xas. Jornadas Argentinas de Catálisis, Buenos Aires, *Actas*, p. 199 (1997).
6. J. Andrade, D. Arntz, M. Kraft, G. Prescher. *Pat. DE 34 03 426 A1* (1985), a Degussa AG, Germany.
7. G. de la Puente, U. Sedran. *Appl. Catal. A: General*, 144 (1996) 147.
8. L.K. Frevel, J.W. Hedelund. *US Pat. 2,691,685* (1954), a Dow Chemical Co.

9. M. R. Capeletti, L. Balzano, G. de la Puente, M. Laborde, U. Sedran. Enviado para publicação (1999).
10. F. Carey, R. Sundberg. *Advanced Organic Chemistry. Structure and Mechanisms*. Plenum Press, New York, NY, 1990, 3rd. Edition.
11. J. Mc Murry, *Química Orgânica*, Grupo Editorial Iberoamerica, México, 1994.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALÍSE

INFLUÊNCIA DE SOLVENTES E 'SEQUESTRADORES'
DE RADICAIS LIVRES NA OXIDAÇÃO DE
CICLOEXANO POR ZEÓLITA Ce-Y

Emerson Luis Pires¹
João Carlos Magalhães¹
Ulf Schuchardt¹

RESUMO

O efeito de diversos solventes sobre a oxidação de cicloexano a cicloexanol e ciclohexanona em condições brandas (T = 343 K, t = 24 h), utilizando zeólita Y (Si/Al = 12,5) trocada com Ce (Ce-Y) como catalisador, e *tert*-butil-hidroperóxido (tBHP) como agente oxidante, foi estudado. Os resultados indicaram que uma maior eficiência na conversão de cicloexano é obtida na seguinte ordem: sem solvente > 1,2-dicloroetano > diclorometano > acetona > acetonitrila > piridina, porém com formação de *n*-hexanal e cicloexeno como subprodutos em todos os casos. Com relação à seletividade, foi possível verificar que quando solventes com características básicas mais acentuadas foram empregados (acetona, acetonitrila e piridina) a razão (ciclohexanona + cicloexanol)/(cicloexeno + *n*-hexanal) aumentou, sobretudo para a piridina. Os resultados das reações empregando 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxitolueno (BHT) e ácido ascórbico indicaram que o mecanismo da reação envolve a formação do radical cicloexila o qual é "capturado" pelos agentes sequestradores, inibindo a formação de cicloexanol e ciclohexanona, gerando, por outro lado, bicicloexil como produto majoritário.

ABSTRACT

The effect of several solvents on the cyclohexane oxidation to the cyclohexanol and cyclohexanone in mild conditions (T = 343 K, 24 h) using Y zeolite (Si/Al = 12.5) exchanged with Ce (Ce-Y) as catalyst, and *tert*-butyl-hydroperoxide (tBHP) as oxidizing agent was studied. The results indicated that a higher efficiency in the cyclohexane conversion is obtained in the following order: no solvent > 1,2-dichloroethane > dichloromethane > diethyl ether > acetone > acetonitrile > pyridine, however with *n*-hexanal and cyclohexene formation as by-products in all cases. Concerning the selectivity, it was possible to verify that when solvents with more accentuated basic characteristics were used (acetone, acetonitrile and pyridine) the ratio (cyclohexanone + cyclohexanol)/(cyclohexene + *n*-hexanal) was increased, in particular for pyridine. The results of reactions using 3,5-di-*tert*-butyl-hydroxytoluene (BHT) and ascorbic acid showed that reaction mechanism implies formation of cycloexyl radical that is "trapped" by the scavenger agents inhibiting the formation of

¹ Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UNICAMP

cyclohexanol and cyclohexanone, generating, on other hand, bicycloexil as majority product.

INTRODUÇÃO

A oxidação seletiva de alcanos é uma etapa "chave" na manufatura de intermediários orgânicos e em processos industriais, com várias rotas catalíticas sendo exploradas para a oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona^(1,2). Assim, o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e que gerem baixas quantidades de resíduos ou produtos laterais é bastante desejável. Nesse sentido, uma classe alternativa de catalisadores, os quais utilizam metais heterogeneizados em peneiras moleculares, vem obtendo destaque.

Recentemente, relatamos os primeiros resultados da aplicação de zeólitas Y contendo metais de terras raras (TRY) como catalisadores em reações de oxidação em fase líquida, demonstrando que tais catalisadores são ativos na oxidação de cicloexano quando *tert*-butil-hidroperóxido (tBHP)⁽³⁾ é o agente oxidante. Esses resultados mostraram que catalisadores do tipo CeY (zeólitas Y com razão Si:Al = 12,5) apresentam conversões de aproximadamente 7,3 %, praticamente o dobro daquela encontrada em processos industriais⁽⁴⁾, porém com formação de *n*-hexanal, cicloexeno e alguns ácidos carboxílicos como subprodutos⁽⁵⁾. A formação desses subprodutos parece estar relacionada com a presença de sítios ácidos na zeólita, porém o mecanismo ainda é um tanto obscuro.

Buscando-se uma melhor seletividade do catalisador, alterações no sistema devem ser adotadas. Uma maneira prática é a introdução de solventes ao sistema, de tal maneira que esses possam modificar as características de polaridade e acidez da mistura reacional. Neste trabalho são relatados os estudos sobre a influência do emprego de diferentes solventes sobre a reação de oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona, utilizando zeólita Y contendo cério (CeY) como catalisador. Estudos mecanísticos também foram realizados através do emprego de agentes 'sequestradores' de radicais livres como o 3,5-*di-tert*-butil-4-hidroxitolueno (BHT) e o ácido ascórbico.

EXPERIMENTAL

Síntese e caracterização do catalisador:

O catalisador foi preparado via reação de troca iônica no estado sólido⁽⁶⁾, utilizando zeólita Y (H-Y, Si/Al = 12,5) e CeCl₃·7H₂O. A zeólita foi homogeneamente misturada ao sal de cério numa proporção molar de Al:CeCl₃ = 3,6:1. A mistura foi tratada termicamente por 6 horas a 800 K em autoclave de aço sob pressão reduzida (13 Pa). Após esse tratamento a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e, então, lavada com água levemente aquecida (300 K), a fim de remover todo e qualquer sal que eventualmente não tivesse reagido, testando-se a presença de cloreto na água de lavagem (teste com solução de AgNO₃). Finalmente, o catalisador foi levado a uma estufa onde permaneceu por 24 horas a 400 K.

A caracterização do catalisador foi feita por difração de raios-X (DRX - Shimadzu XD-3A, Cu K α) e espectroscopia no infravermelho (IV - Perkin Elmer 1600 FTIR) por meio de pastilha de KBr, e o conteúdo de metal determinado por

fluorescência de raios-X (FRX, Spectrace TX-500) e por absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS - HP8452A), através da formação de um complexo de cério com o reagente 4-(2-piridilazo)resorcinol, PAR.

Reações catalíticas:

O cicloexano utilizado como substrato foi previamente tratado conforme descrito na literatura⁽⁷⁾. 100 mL de H₂SO₄ (Merck, 98 %) foram adicionados a 100 mL de cicloexano (Nitrocarbono S.A., 99,9 %) em um balão de 500 mL conectado a um condensador. A mistura foi agitada magneticamente durante 12 h. A fase orgânica foi então separada e lavada com 50 mL de água destilada, com 50 mL de solução de NaCO₃ 5 % e novamente com porções de 50 mL de água destilada até pH neutro. O cicloexano foi então seco com CaCl₂ anidro, filtrado e destilado, utilizando uma coluna de Vigreux de 30 cm. Todos os reagentes utilizados possuem grau analítico.

Os testes catalíticos foram conduzidas em um balão de fundo redondo (100 mL) imerso em banho de óleo, acoplado a um condensador de refluxo. Adicionou-se então 17,0 mL de cicloexano tratado (200 mmol), 1,1 mL de tBHP (10 mmol), 40,0 mL de solvente (acetona, piridina, diclorometano, 1,2-dicloroetano e acetonitrila) e o catalisador, Ce-Y (200 mg); as reações contendo BHT e ácido ascórbico foram conduzidas sem solvente, e foram adicionados 2,0 mmol do agente sequestrador. As reações foram submetidas a aquecimento, 343 K, e agitação durante um período de 24 h. Após esse período, a mistura reacional foi filtrada e uma amostra foi coletada para fins de análise. As amostras (\approx 0,2 mL) foram analisadas com relação aos produtos de reação formados por meio de cromatografia em fase gasosa com uso de detector por ionização em chama (CG / HP5890, coluna: 10 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb WAW 80/100; 2,5 m x 3,2 mm \varnothing) sendo ainda utilizado para a quantificação desses, ciclooctano como padrão interno e curva de calibração. Também foi utilizada a espectrometria de massa acoplada à cromatografia em fase gasosa (CG-EM / HP5970-HP5890, coluna capilar Carbowax 20M) para a identificação dos possíveis produtos formados durante a oxidação do cicloexano.

Para possibilitar a análise de possíveis ácidos carboxílicos formados como produtos laterais de reação, uma amostra da porção final de reação foi submetida a uma reação de esterificação: uma alíquota de 1,0 mL foi colocada em um balão de fundo redondo imerso em banho de óleo, acoplado a um da condensador de refluxo juntamente com 1,0 mL de H₂SO₄ (Merck, 98 %) e 5,0 mL de CH₃OH (Merck, P.A.). A reação foi conduzida a 363 K durante um período de 4 horas, sob constante agitação. Após esse período foi feita a extração etérea da amostra reacional, a qual consistiu dos seguintes passos: a) adição de 20 mL de água destilada a 5 mL da amostra; b) extração com 20 mL de éter etílico (3 porções); c) neutralização com NaHCO₃ e d) secagem com MgSO₄. A amostra assim tratada foi então analisada por CG e CG-EM com uso do mesmo padrão interno, ciclooctano.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas obtidos (Figura 1) revelam que todos os picos observados para o catalisador CeY podem ser atribuídos à estrutura FAU (faujasita), indicando que a estrutura inicial da zeólita de "partida", HY, foi mantida e que o parâmetro de cela unitária, a_0 , não apresentou variação significativa perante a zeólita HY ($a_0 = 2,417$ nm e

2,413 nm para HY e CeY, respectivamente). Os espectros na região do infravermelho revelam que as razões entre as intensidades das bandas em 1000, 710 e 460 cm^{-1} (atribuídas às vibrações "intra-tetraedros", insensíveis aos cátions de compensação) e as das bandas em 1130, 780 e 570 cm^{-1} (atribuídas às vibrações "inter-tetraedros", sensíveis aos cátions de compensação) não diferem daquelas encontradas na matrizes HY, confirmando, assim, a análise estrutural dada pela difração de raios-X (Figura 2). O conteúdo de metal analisado foi de 2,7 % em massa, correspondendo a 46,8 % da troca máxima possível.

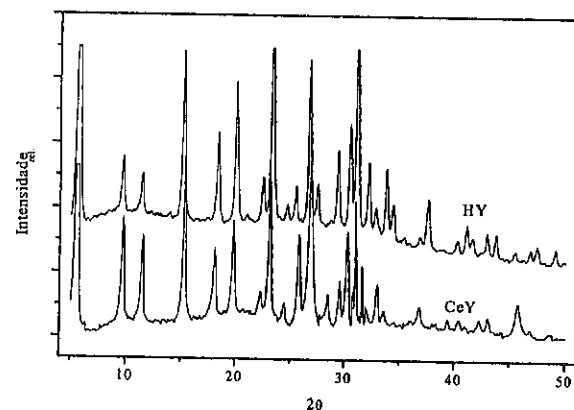


Figura 1 - Difrátogramas de raios-X da zeólita H-Y e do catalisador Ce-Y (ambos com razão Si/Al = 12,5).

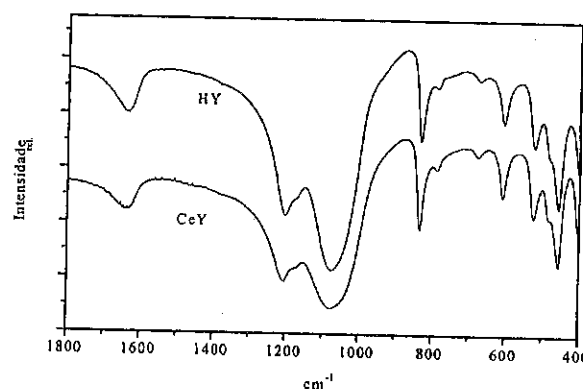


Figura 2 - Espectros no infravermelho da zeólita H-Y e do catalisador Ce-Y (ambos com razão Si/Al = 12,5).

Para as reações efetuadas na presença de solventes pode-se notar uma maior eficiência na conversão na seguinte ordem: sem solvente > 1,2-dicloroetano > diclorometano > acetona > acetonitrila > piridina, sendo que com o solvente piridina não foi verificada a formação de *n*-hexanal (Tabela 1). Na presença de diclorometano houve uma queda acentuada na formação de ciclohexanona e ciclohexanol.

Tabela 1 - Produtos da oxidação do cicloexano por tBHP utilizando diversos solventes e CeY-12,5 como catalisador; T = 343 K, t = 24 h.

	ona ^a	ol ^a	eno ^a	al ^a	outros ^a	conv. / %
sem solvente	2,1	1,6	3,3	5,6	ácido adípico 1,0 ácido hexanóico 0,4 ácido 2-metil hexanóico 0,3	8,4
diclorometano	0,4	0,8	1,6	1,9	ácido hexanóico 2,3 cloro-cicloexano 3,1	5,4
1,2-dicloroetano	1,1	1,1	4,2	2,9	cloro-ciclohexano 1,4	5,8
acetona	1,3	1,4	1,6	2,2	—	3,5
acetonitrila	1,4	1,5	0,8	0,8	—	2,4
piridina	1,8	1,8	0,4	—	—	2,2

^a produtos em mmol

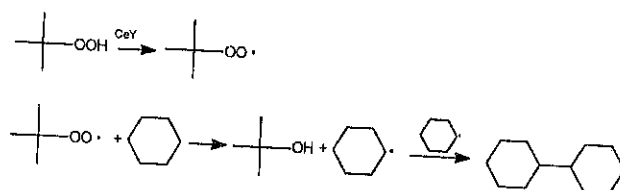
Com relação à seletividade, verifica-se que quando solventes com maior caráter básico foram utilizados (acetona, acetonitrila e piridina), a razão (ona + ol) / (eno + al) aumentou consideravelmente, sobretudo para a piridina. Tal fato sugere a participação dos sítios ácidos da zeólita na formação do cicloexeno e do *n*-hexanal (Tabela 2).

Tabela 2 - Seletividade para os principais produtos formados na oxidação do cicloexano na presença de diversos solventes (CeY-12,5, T = 343 K, t = 24h).

	ona + ol / %	eno + al / %	(ona + ol) / (eno + al)
sem solvente	23,7	57,3	0,41
diclorometano	11,9	34,6	0,33
1,2-dicloroetano	20,6	66,1	0,31
acetona	41,7	58,3	0,71
acetonitrila	65,1	34,9	1,80
piridina	88,7	11,3	9,76

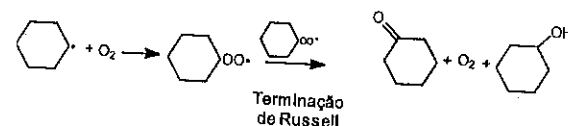
As reações envolvendo a adição de BHT e ácido ascórbico mostraram comportamento semelhante, sendo que as produções tanto de ciclohexanona como de ciclohexanol foram reduzidas drasticamente (aproximadamente 0,4 mmol tanto para ciclohexanona como ciclohexanol, em ambos os casos) e, em contra-partida, houve o aparecimento de um novo produto, o bicicloexil, nas quantidades de 1,8 e 1,5 mmol para a reação com BHT e com ácido ascórbico, respectivamente.

A formação do bicicloexil está vinculada à formação inicial do radical cicloexila que, por sua vez, é formado pela abstração de um hidrogênio do cicloexano por meio de um radical *tert*-butilperoxila (Esquema 1).



Esquema 1 – Formação do bicicloexil em reações de oxidação do cicloexano contendo BHT e ácido ascórbico.

Nas reações de oxidação sem a presença dos agentes seqüestradores de radicais, a formação do cicloexanol e da cicloexanona ocorre a partir da adição de oxigênio molecular ao radical cicloexila, que sofre, posteriormente, terminação de Russell (Esquema 2).



Esquema 2 – Formação de cicloexanol e cicloexanona via terminação de Russell.

CONCLUSÕES

O catalisador CeY apresentou atividade na oxidação de cicloexano na presença de solventes, em condições brandas, porém, apesar das conversões obtidas apresentarem valores relativamente altos (aproximadamente o dobro dos valores alcançados nos processos industriais), as seletividades obtidas ainda deixam a desejar. A formação de ácidos e, principalmente, de cicloexeno e de *n*-hexanal em quantidades tais que chegam a ser maiores que as do álcool e da cetona, é a principal responsável por esse fato, sendo ainda que a formação do cicloexeno está aparentemente ligada à existência de sítios ácidos na própria zeólita os quais promovem a desidratação do cicloexanol.

Os experimentos realizados com "seqüestradores" de radicais confirmam, através da formação de bicicloexil, o mecanismo radicalar com formação de radicais cicloexila e a formação dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) via terminação de Russell.

Assim, apesar da relativa baixa seletividade apresentada pelo catalisador, este demonstrou ser viável para a oxidação de hidrocarbonetos em condições brandas. Uma

vez que sítios ácidos têm demonstrado grande participação na formação dos produtos, acredita-se que alterações sobre esses sítios seja capaz de aumentar a conversão e seletividade do sistema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), e à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo suporte financeiro e técnico, assim como à Nitrocarbono S.A. pelo fornecimento de *tert*-butil-hidroperóxido em cicloexano, e ao Prof. Dr. K. K. Unger do Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Alemanha, pelo fornecimento de amostras de zeólita Y.

REFERÊNCIAS

1. C. L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, 1989.
2. R. A. Sheldon, R. A. van Santen, *Catalytic Oxidation, Principles and Applications*, World Scientific Publ., Singapore, 1995.
3. E. L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, (110)1025.
4. K. U. Ingold, *Aldrichimica Acta*, 1989, (22) 69.
5. E. L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1998, (136) 69.
6. H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, (83) 135.
7. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*; 3ª Ed.; Pergamon Press, Oxford 1988.

Zeólitas Básicas como Catalisadores para a Síntese de Intermediários Orgânicos

Cláudia de Oliveira Veloso¹
Eduardo Nicolau dos Santos²
Angelo da Cunha Pinto³
José Luiz Fontes Monteiro¹

RESUMO

Zeólitas do tipo faujasita (X) trocadas com o cátion céσιο e impregnadas com espécies de céσιο foram utilizadas como catalisadores para a reação de condensação entre o mentenal, aldeído derivado do limoneno, e o acetoacetato de etila. As amostras empregadas se mostraram ativas perante esta reação, sendo que a amostra com maior teor de espécies de céσιο impregnadas foi a que gerou maior conversão. A distribuição de produtos observada mostrou que, além da condensação de Knoevenagel entre os reagentes, estavam ocorrendo também reações de descarboxilação.

ABSTRACT

Faujasite-type zeolites (X) exchanged with cesium and impregnated with cesium species were used as catalysts for the Knoevenagel reaction between menthenaldehyde, the aldehyde obtained by the hydroformylation of limonene, and ethyl acetoacetate. All the samples used were active and the higher conversion was obtained for the sample impregnated with the higher load of cesium species. The product distribution observed has shown that other reactions were occurring, like decarboxylation reactions.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda por processos químicos menos poluentes e mais seletivos tem direcionado a aplicação das zeólitas como catalisadores para sínteses orgânicas¹. Uma classe de reações muito importante na síntese de intermediários, é a condensação, pois moléculas mais complexas podem ser formadas através da condensação de duas ou mais moléculas mais simples, porém com grupos funcionais importantes. Como exemplo, pode ser citada a condensação de Knoevenagel, reação catalisada por meio básico.

A condensação de Knoevenagel é uma reação de destacado interesse, pois através dela olefinas contendo grupos funcionais importantes podem ser obtidas. Esta reação ocorre entre uma molécula com um grupo carbonila e outra com um grupo metilênico ativado em presença de catalisadores básicos. Este tipo de reação tem sido usado na preparação de intermediários de química fina².

¹ Núcleo de Catálise/Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ

² Instituto de Química/UFMG

³ Instituto de Química/UFRJ

O limoneno é o monoterpeneo mais abundante no Brasil, pois é um subproduto da indústria de sucos cítricos. Desta forma, sua utilização, com o aumento de seu valor agregado, é interessante. A condensação do aldeído (mentenal) derivado da hidroformilação do limoneno com compostos com grupo metilênico ativado, do tipo cianoacetato de etila, acetoacetato de etila e malonato de etila, formará compostos de 16 a 18 átomos de carbono, que apresentam potencial interesse na indústria de aromatizantes, possibilitando assim o aumento do uso do limoneno.

As propriedades ácido-básicas dos catalisadores são fundamentais para o direcionamento da seletividade de uma reação. Uma grande quantidade de trabalhos tem sido publicada sobre a utilização das zeólitas como catalisadores ácidos. Na última década, um crescente interesse pelo estudo das propriedades básicas das zeólitas tem ficado evidente na literatura, pois elas facilitam processos orgânicos que se passam através de intermediários carbanionicos³⁻⁵.

Modificações na composição química da zeólita, como, por exemplo, o decréscimo da razão sílica/alumina (SAR) e o decréscimo da eletronegatividade dos cátions de compensação da estrutura, podem acarretar o aumento da basicidade destes materiais. Outro método que, recentemente, tem sido estudado para modificar as propriedades ácido-básicas das zeólitas é a impregnação de diversos compostos, tipo óxidos e aglomerados de metais alcalinos, na estrutura zeolítica^{4,6,7}.

Neste trabalho foi estudada a reação de condensação de Knoevenagel entre o mentenal e o acetoacetato de etila sobre zeólitas do tipo faujasita (X), trocadas com céσιο e impregnadas com espécies de céσιο. Este estudo avaliou a influência das propriedades ácido-básicas das zeólitas sobre a conversão dos reagentes e sobre a distribuição dos produtos.

PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores utilizados foram preparados a partir de uma zeólita do tipo X originalmente sob a forma sódica, com SAR igual a 2,3. Esta zeólita foi trocada com uma solução de cloreto de céσιο a 353K por 1h em duas etapas com secagem intermediária a 393K, usando-se uma razão molar Cs em solução/cátions totais na zeólita igual a 0,76 em ambas as etapas. Após a troca iônica, as zeólitas foram impregnadas com acetato de céσιο, segundo o método de secagem a vácuo⁸, de forma que fossem adicionados dois teores diferentes de espécies de céσιο, 9 e 14 átomos de céσιο por cela unitária. Após a impregnação com acetato de céσιο, a zeólita foi submetida a uma calcinação, com o objetivo de se decompor o acetato de céσιο⁸.

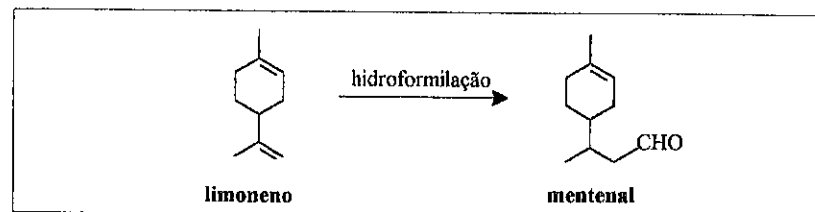
A zeólita original e as preparadas foram analisadas por absorção atômica (PERKIN ELMER-AAS 1100B) para a avaliação da composição química das amostras, e por adsorção de nitrogênio (ASAP 2400) para determinação de suas propriedades texturais.

Antes da reação, os catalisadores eram submetidos a uma secagem a vácuo a uma taxa de aquecimento de 3K/min até 673K permanecendo nesta temperatura por 1h.

O mentenal usado foi obtido através da hidroformilação do limoneno (Figura 1) na presença de (PPh₃)Rh (CO)H e benzeno em autoclave a 373K por 5h. As pressões de hidrogênio e monóxido de carbono foram, respectivamente, 45 e 90 bar. O acetoacetato de etila (Riedel-de Haën) foi utilizado sem nenhum tratamento adicional.

Após o acondicionamento do reator em um banho aquecido a mistura dos dois reagentes era introduzida no reator.

Figura 1: Reação de obtenção do mentenol.



Os testes catalíticos foram realizados em fase líquida em um reator batelada, na ausência de solvente, utilizando-se as seguintes condições: $T_{\text{reação}} = 373$ e 403K ; razão molar acetoacetato de etila/mentenol = 1 e 2,8; quantidade de catalisador = 15% (peso) da massa total de reagentes; $t_{\text{reação}} = 4\text{h}$. Os produtos reacionais foram analisados em um cromatógrafo com detetor de ionização de chama e uma coluna capilar CPSil5CB de 50m (CHROMPACK) e sua distribuição foi confirmada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (SHIMAZU-GCMS-QP 2000A).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Catalisadores Utilizados

A Tabela 1 apresenta a composição química da cela unitária das amostras usadas. Esta composição foi determinada através da técnica de absorção atômica. A presença dos cátions cério e das espécies de cério impregnadas afeta o volume de microporos. O decréscimo observado é acarretado pelo bloqueio dos microporos devido à troca dos cátions sódio pelos cátions cério mais volumosos e à impregnação.

Tabela 1: Composição da cela unitária e volume de microporos.

amostra	cela unitária	$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3/\text{g)}$
NaX	$\text{Na}_{90}\text{Al}_{90}\text{Si}_{102}\text{O}_{384}$	0,32
CsX	$\text{Na}_{46}\text{Cs}_{44}\text{Al}_{90}\text{Si}_{102}\text{O}_{384}$	0,22
CsX/9CS ^a	$\text{Na}_{46}\text{Cs}_{44}\text{Al}_{90}\text{Si}_{102}\text{O}_{384} \cdot 9\text{CS}$	0,18
CsX/14CS ^a	$\text{Na}_{46}\text{Cs}_{44}\text{Al}_{90}\text{Si}_{102}\text{O}_{384} \cdot 14\text{CS}$	0,15

^a: a designação xCS indica as amostras impregnadas com espécies de cério contendo x átomos de cério por cela unitária.

Embora a caracterização das propriedades básicas de materiais zeolíticos ainda não seja um assunto completamente esclarecido, a literatura indica que a basicidade das zeólitas trocadas com cátions alcalinos aumenta quando a eletronegatividade do cátion

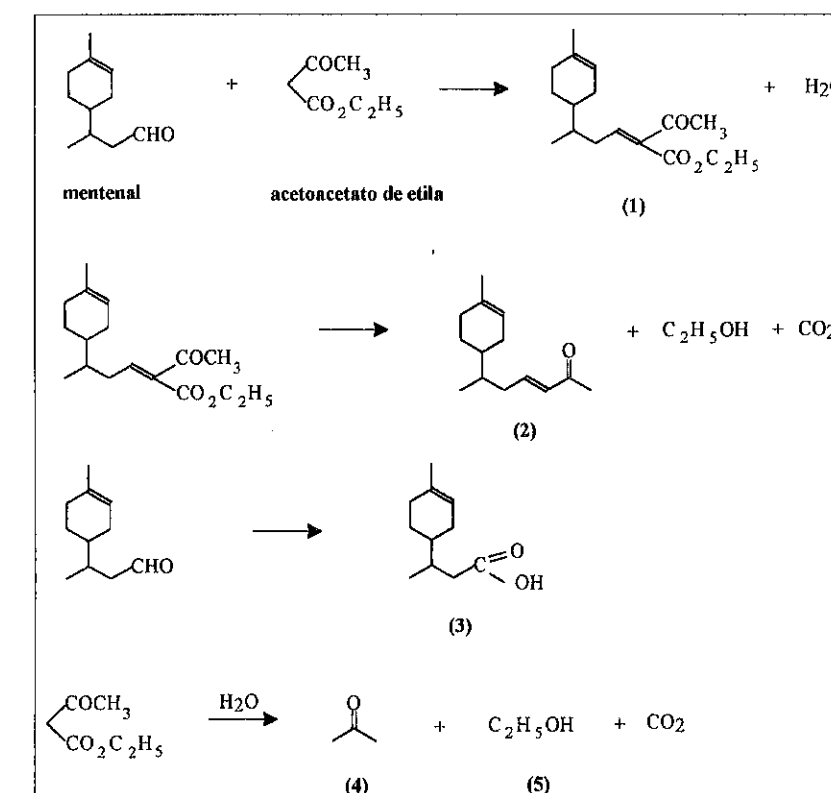
de compensação diminui e que a introdução de espécies extra-rede, oriundas da decomposição do acetato de cério, também aumenta a basicidade destes materiais ^{4,6,9}.

Avaliação Catalítica

O desempenho catalítico das zeólitas preparadas foi avaliado perante a condensação de Knoevenagel entre o mentenol e o composto com grupo metilênico ativado, acetoacetato de etila. Todas as zeólitas utilizadas se mostraram ativas perante a reação do mentenol com o acetoacetato de etila.

A Figura 2 apresenta os produtos reacionais identificados para a reação de condensação do mentenol com o acetoacetato de etila. As reações observadas nas condições experimentais deste trabalho são as seguintes: condensação de Knoevenagel entre o mentenol e o acetoacetato de etila formando 1, a descarboxilação do produto 1 formando o produto 2, a oxidação do mentenol ao ácido carboxílico correspondente, e a descarboxilação do acetoacetato de etila formando acetona e etanol.

Figura 2: Principais reações observadas na condensação do mentenol com o acetoacetato de etila.



Foi observada uma grande tendência a reações de isomerização além das reações já mencionadas. Os compostos (1), (2) e (3) foram identificados sob várias formas isoméricas, sendo também observada a isomerização do reagente mentenal.

A Tabela 2 mostra os resultados de fração mássica dos compostos identificados e de seletividade aos produtos de condensação (1,2) e ao ácido carboxílico derivado do mentenal (3).

Tabela 2: Resultados catalíticos para a reação do mentenal com o acetoacetato de etila após 4h de reação.

amostra	T (K)	fração mássica (%)								seletividade (%)				
		MT	AA	1	2	3	4	5	1	2	3	1/2	(1+2)/3	
CsX	373	54,6	18,0	12,7	1,1	10,2	1,3	2,1	52,9	4,6	42,5	11,5	1,4	
CsX/9CS	373	60,2	14,2	12,7	2,1	7,5	0,9	2,5	56,9	9,4	33,6	6,1	2,0	
CsX/14CS	373	36,9	17,7	20,8	4,9	14,6	1,0	4,1	51,6	12,2	36,2	4,2	1,8	
CsX/9CS ^a	373	16,6	50,2	18,1	1,8	7,1	2,4	3,7	67,0	6,8	26,3	9,9	2,8	
CsX/9CS	403	47,0	10,0	17,9	9,9	10,6	1,7	2,9	46,6	25,8	27,6	1,8	2,6	

^a relação acetoacetato de etila/mentenal = 2,8

MT: mentenal; AA: acetoacetato de etila.

Comparando-se a amostra trocada com céσιο com aquelas impregnadas com espécies de céσιο, observa-se que para baixos níveis de impregnação a amostra mostra-se menos ativa. Isto pode ser explicado considerando-se que o bloqueio do sistema poroso decorrente da introdução dessas espécies (Tabela 1) limita o acesso dos reagentes aos sítios básicos da estrutura da zeólita. Para níveis maiores de impregnação, a atividade intrínseca dessas espécies impregnadas, agora em maior número, suplanta as limitações estéricas mencionadas anteriormente.

Outro comportamento dos catalisadores utilizados que deve ser ressaltado é o favorecimento às reações de descarboxilação. A ocorrência desse tipo de reação lateral já havia sido relatada anteriormente pelos autores deste trabalho para a condensação do benzaldeído com o acetoacetato de etila¹⁰ sobre esses mesmos catalisadores, fato este não registrado anteriormente por Corma e colaboradores⁹ no estudo desta última reação. Observa-se a descarboxilação do acetoacetato de etila assim como do produto de condensação entre o mentenal e o acetoacetato de etila. A impregnação das espécies de céσιο, o aumento do teor impregnado e o aumento da temperatura acarretaram um decréscimo na relação entre os produtos (1) e (2) demonstrando o favorecimento da reação de descarboxilação do produto (1).

A razão acetoacetato de etila/mentenal foi modificada de forma que um excesso de acetoacetato de etila (razão molar acetoacetato de etila/mentenal = 2,8) fosse utilizado. Esta modificação teve como objetivo disponibilizar uma maior quantidade deste reagente para a reação de condensação visto que parte dele é consumido através da reação de descarboxilação. Este excesso de acetoacetato de etila acarretou uma maior conversão de mentenal, um decréscimo da reação de oxidação do mentenal e

desfavoreceu a descarboxilação do produto (1), embora, como esperado tenha ocorrido um aumento dos produtos de descarboxilação do próprio acetoacetato de etila.

O esquema reacional da Figura 2 mostra que o mentenal é consumido segundo duas rotas: a condensação seguida de descarboxilação e a oxidação. Os resultados da Tabela 2 mostram que o aumento da temperatura e da razão acetoacetato de etila/mentenal acarretou o aumento na relação (1+2)/(3), o que expressa um favorecimento da reação de condensação frente à reação de oxidação.

Os resultados obtidos mostram que ajustando-se as condições experimentais pode-se favorecer a formação dos produtos desejados, isto é, os produtos (1,2), especialmente o produto (2), que mostra potencial interesse no campo dos aromatizantes.

CONCLUSÕES

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas segundo indicações da literatura, de forma que apresentassem um caráter básico significativo. Tal comportamento foi comprovado visto que todas as amostras apresentaram atividade perante a reação de condensação de Knoevenagel entre o mentenal e o acetoacetato de etila.

O teor das espécies de céσιο impregnadas foi fator importante na atividade das amostras usadas, isto é, o aumento do teor das espécies de céσιο impregnadas proporcionou o aumento da conversão.

Reações de isomerização e descarboxilação foram observadas sob as condições experimentais usadas. Sendo que a descarboxilação do produto da condensação entre o mentenal e o acetoacetato de etila foi favorecida com o aumento da basicidade e do teor de espécies de céσιο impregnadas.

O excesso de acetoacetato de etila no meio reacional aumentou a conversão, pois disponibilizou uma maior quantidade deste reagente para a reação de condensação, e inibiu a oxidação do mentenal.

REFERÊNCIAS

1. Hölderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49A**, 69-93, Elsevier, Amsterdam, 1989.
2. A. Corma, S. Iborra, J. Primo, e F. Rey, *Appl. Catal.*, **114**, 1994, 215.
3. Y. Ono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 1980, 19.
4. D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1984, 42.
5. D. Barthomeuf, G. Coudurier e J. Vedrine, *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 1988, 553.
6. P. Hathaway e M. Davis, *J. Catal.*, **116**, 1989, 263.
7. L. Martens, W. Vermeiren, D. Huybrechts, P. Grobet e P. Jacobs, em "*Proceedings 9th Congress on Catalysis*", 1988, vol. 1, p.420.
8. M. Langone, C. Veloso e J.L. Monteiro, em *Anais do 8^o Seminário Brasileiro de Catálise*, 1995, vol. 2, p. 215.
9. A. Corma, V. Fornés, R. Martín-Aranda, H. Garcia, e J. Primo, *Appl. Catal.*, **59**, 237, 1990.
10. C. Veloso, A. Pinto e J. Monteiro, em *Anais do XVI Simpósio Ibero Americano de Catálise*, 1998, vol. II, p. 745.

Nitrometano como Molécula Sonda para Distinguir Sítios Básicos em Zeólitas Trocadas com Cátions Alcalinos

•Cláudia de Oliveira Veloso¹
 •Angelo da Cunha Pinto²
 •José Luiz Fontes Monteiro¹
 •Cláudio de Araújo Mota²
 •Ruth Leibsohn Martins¹

RESUMO

Foi investigada a possibilidade do uso de nitrometano como molécula sonda para caracterizar sítios básicos de zeólitas X trocadas com os cátions alcalinos Li, Na, K e Cs. O estudo baseou-se no deslocamento diferenciado do número de onda da vibração de deformação angular balanço, das ligações C-H do grupo metila do nitrometano quimissorvido na zeólita, em função dos diferentes cátions alcalinos. O deslocamento observado mostrou correlação linear com o raio iônico do cátion e a banda foi também sensível ao campo eletrostático gerado com a presença dos diferentes cátions. O nitrometano apresenta vantagens, quando comparado com outras moléculas sonda usadas na literatura como pirrol, clorofórmio e CO₂, pois é estável quimicamente, específica para o sítio testado, sensível a variações no campo eletrostático do sólido e não conduz a modificações na superfície devido a reações laterais.

ABSTRACT

The possibility of using nitromethane as probe molecule for characterizing basic properties of alkali-metal cation-exchanged X zeolites were investigated. The study was based on the observed shift in CH₃ rocking frequency of nitromethane chemisorbed on different alkali-metal cation-exchanged zeolites. The observed shifts correlate well with the cation ionic radius and the corresponding band was sensitive to changes in the electrostatic field generated by the presence of the cation. As compared to other probe molecules frequently used (pyrrole, chloroform and CO₂), nitromethane has the advantages of its specific interaction with the surface site to be tested, of being spectral-sensitive to changes in the electronic field generated by the cation presence, and of inducing no surface modifications due to side reactions.

INTRODUÇÃO

As propriedades ácidas e básicas de sólidos têm sido objeto de extensos estudos, principalmente as primeiras, dado o seu envolvimento em importantes reações químicas e processos catalíticos, como craqueamento, reforma, isomerização, polimerização, etc. Com base nos conhecimentos acumulados nos estudos das

¹ Núcleo de Catálise- PEQ-COPPE-UFRJ

² Instituto de Química-UFRJ

propriedades ácidas dos sólidos, foi possível desenvolverem-se catalisadores altamente ativos e seletivos para uma determinada reação.

Por outro lado, as propriedades básicas dos sólidos têm, recentemente, despertado bastante interesse, apesar da natureza dos sítios básicos, em alguns sólidos, ainda não se encontrar perfeitamente esclarecida. A tendência é de interpretar a atividade catalítica em termos de catálise bifuncional ácido-base. É fato que alguns catalisadores ácidos são conhecidos por possuírem propriedades mais ou menos básicas enquanto catalisadores básicos têm mostrado, em algum grau, propriedades ácidas, o que ocasionou convencionalmente classificá-los conforme a propriedade de superfície dominante. Propriedades ácido-base dos sólidos podem ser geradas dependendo do método de preparação do sólido e pré-tratamento da superfície, mas são controladas principalmente pela eletronegatividade dos íons metálicos presentes. Há de se levar em conta, também, o caráter dinâmico da acidez / basicidade: um sólido só manifesta propriedades ácidas / básicas, quando em presença de base / ácido.

Normalmente, as propriedades ácidas ou básicas de um sólido têm sido evidenciadas através do uso de moléculas sonda e técnicas espectroscópicas. Segundo Davydov¹, os requisitos necessários de uma molécula sonda são:

- interação específica com o sítio a ser testado,
- ter sensibilidade espectral a variações no estado eletrônico do sítio de adsorção,
- não provocar modificações na superfície, devido à ocorrência de reações laterais.

As propriedades básicas têm sido estimadas através da titulação com indicadores e ácido benzóico, adsorção de ácidos na fase gás, métodos usando XPS, atividade catalítica e uso de moléculas sonda juntamente com espectroscopia ao Infravermelho. Destas últimas, dentre as usadas na literatura, podem ser citados pirrol, clorofórmio e CO₂.

O pirrol^{2,3} tem sido utilizado para determinar força básica de zeólitas trocadas com cátions alcalinos, através do deslocamento batocrômico observado no número de onda do estiramento da ligação N-H, como resultado da interação do H ácido do pirrol com os oxigênios da rede associados aos cátions alcalinos. Entretanto, o uso dessa molécula sonda frequentemente enfrenta limitações decorrentes da dificuldade de interpretação dos espectros devido a fatores como forma da banda, larga e intensa, instabilidade química do reagente, forte interação com grupos OH e possibilidade de dissociação da ligação N-H na superfície.

O uso de clorofórmio^{4,5}, especialmente na sua forma deuterada, também tem sido apontado como a molécula sonda mais apropriada para determinar centros básicos, devido à formação de complexos do seu H (D) com os centros básicos da superfície. Também não há superposição de bandas relativas a CH(CD) com as bandas atribuídas a OH da superfície. Entretanto não se pode considerá-la como molécula perfeita, uma vez que há a possibilidade de sua dissociação conduzindo a formatos, bem como o ataque dos íons cloro à superfície.

O CO₂ tem sido amplamente usado no estudo da superfície de óxidos metálicos^{6,7,8}, onde sua interação com os centros básicos (O²⁻ e OH⁻) fornece espécies de carbonatos e bicarbonatos, respectivamente, facilmente identificáveis por espectroscopia no Infravermelho. A temperatura em que o CO₂ interage com a superfície é um dado importante no estudo de suas propriedades básicas. De acordo com Davydov e colaboradores¹⁰, a interação mais eficiente em certos óxidos, ocorre a 573K quando a concentração de sítios básicos é maior. No caso da γ alumina, um novo tipo de

sítio básico é evidenciado nesta temperatura, envolvendo a formação de um carbonato monodentado absorvendo em 1400 e 1530 cm^{-1} . Nos óxidos metálicos, a não uniformidade estrutural do oxigênio da superfície é responsável pelas diferenças na carga negativa efetiva dos íons oxigênio, ou seja, das diferenças em suas propriedades básicas. A variação da carga efetiva influencia, por sua vez, o caráter iônico-covalente da ligação M-O, dependendo da natureza do cátion, seu estado de oxidação e número de coordenação. Devido à diversidade de espécies carbonatadas formadas na superfície, e ao fato da reatividade do CO_2 ser dependente da temperatura, torna-se difícil associar-se esta molécula a um padrão primário de medida de basicidade.

Neste trabalho estudou-se o nitrometano como molécula sonda para avaliar a força básica de zeólitas X trocadas com cátions alcalinos. Esta molécula sonda tem, entre outras, vantagens como ser estável quimicamente, apresentar bandas relativamente mais finas e intensas que a do pirrol quimissorvido, e ter várias bandas sensíveis à presença dos diferentes cátions.

EXPERIMENTAL

Zeólitas faujazíticas do tipo X, sob a forma sódica, sintetizadas no IPT/ São Paulo, foram trocadas exaustivamente com soluções de metais alcalinos (cloretos de K, Cs e nitrato de Li). Paralelamente, parte da amostra trocada com Cs foi submetida à impregnação com acetato de cério seguida de calcinação, com a finalidade de averiguar-se o possível aumento da força básica e/ou número de sítios básicos.

As análises no Infravermelho de nitrometano quimissorvido foram realizadas em aparelho com Transformada de Fourier da Perkin Elmer, modelo 2000, utilizando-se pastilhas auto-suportadas dos catalisadores, com "espessura" de 9,8 mg cm^{-2} e células com janelas de CaF_2 , equipada para operar em alto vácuo e aquecimento.

As amostras foram aquecidas em vácuo de 10^{-5} Torr, seguindo o seguinte esquema: 393K, por 30 minutos, 523K por 30 minutos, 673K por duas horas, sendo usada uma taxa de aquecimento de 5K min^{-1} .

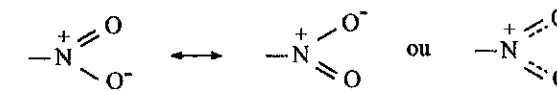
Os espectros das amostras pré-tratadas foram obtidos e usados como referência para obtenção dos espectros do nitrometano quimissorvido.

Após o pré-tratamento, as amostras foram expostas, à temperatura de 373K, a 10 Torr de nitrometano, por 30 minutos, seguido de vácuo até 10^{-5} Torr a esta temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo baseia-se na previsão do deslocamento no número de onda das vibrações de deformação angular dos grupamento CH_3 do nitrometano, como resultado da interação de seus hidrogênios ácidos com os oxigênios da zeólita associados aos cátions alcalinos, através da quimissorção desta molécula, a 373K, seguida de vácuo de 10^{-5} Torr, nesta temperatura.

A figura 1 mostra o espectro do nitrometano. Neste composto, o grupo nitro apresenta duas formas ressonantes de ligação¹¹ que vibram assimetricamente causando forte absorção em 1560 cm^{-1} e simetricamente causando uma absorção mais fraca, em 1378 cm^{-1} .



As deformações simétricas e assimétricas do grupo CH_3 que normalmente ocorrem em 1375 e 1465 cm^{-1} , devido à eletronegatividade do grupo nitro adjacente, passam a absorver em 1404 e 1427 cm^{-1} , respectivamente. A deformação angular balanço, do grupo CH_3 na molécula de nitrometano, também sofre influência de grupos eletronegativos, absorvendo em 1101 cm^{-1} , frequência esta, bem deslocada da normalmente observada em cadeias alifáticas.

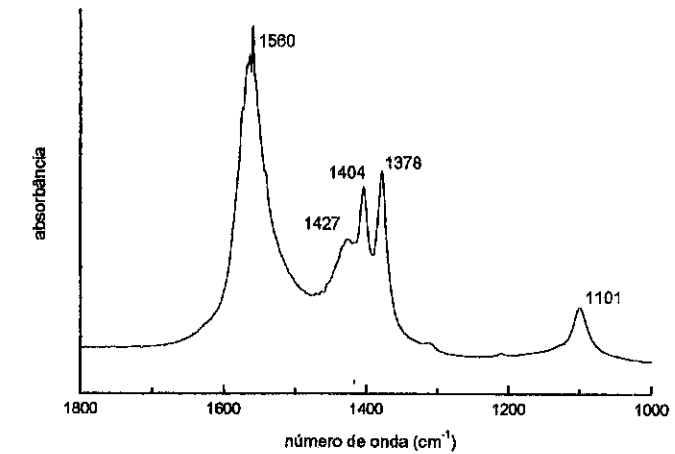


Fig. 1-Espectro no Infravermelho do nitrometano.

A figura 2 apresenta os espectros do nitrometano quimissorvido nas zeólitas trocadas com diferentes cátions alcalinos e impregnada com acetato de Cs.

O estiramento assimétrico do grupamento nitro corresponde a uma banda muito intensa, e sua intensidade parece variar com a natureza do cátion, conforme pode-se observar pela relação de sua intensidade, com as demais bandas relativas aos estiramento simétrico do mesmo grupo nitro e as bandas de deformação simétrica, assimétrica e balanço do grupo metila.

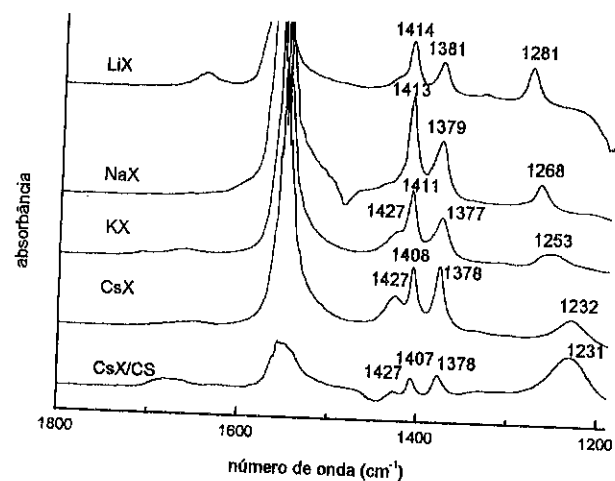


Fig.2-Espectros no Infravermelho do nitrometano quimissorvido em zeólitas X trocadas com cátions alcalinos.

As bandas devidas à deformação angular do grupo metila apresentaram um comportamento interessante quando da quimissorção do nitrometano na superfície das zeólitas estudadas, a saber:

-deformação assimétrica: nas zeólitas trocadas com Cs aparece nitidamente em 1427 cm^{-1} , mesmo número de onda em que ocorre no nitrometano puro. À medida em que a eletronegatividade do cátion aumenta, ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$), esta banda vai tornando-se mais próxima à de deformação simétrica aumentando a intensidade desta e tornando-se menos intensa nas zeólitas trocadas com Li e principalmente Na. Uma possível explicação para este fato é a interação do grupo nitro com o cátion alcalino da zeólita. É de esperar-se que esta seja máxima no LiX, menor sucessivamente no NaX, KX, e CsX, devido ao tamanho dos cátions. Às maiores interações, como as observadas para o Li e Na, espera-se uma resposta maior na frequência de deformação assimétrica do CH_3 , aumentando o deslocamento observado. Para o cátions K^+ , prevaleceriam formas parciais de interação, e as duas bandas em 1427 e 1411 cm^{-1} seriam observadas. Para o CsX, somente aparece a banda de 1427 cm^{-1} , sem o seu desdobramento para número de onda menor, uma vez que a interação grupo nitro-cátion aparentemente não se processa e sendo portanto as relações de intensidade entre esta e a de 1408 cm^{-1} semelhante às do nitrometano puro.

A figura 3 representa a concepção para a interação grupo nitro-cátion do nitrometano quimissorvido em zeólitas trocadas com cátions alcalinos (M^{n+}).

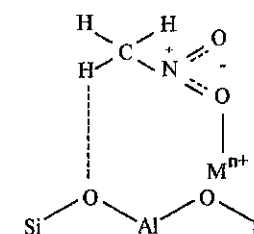


Fig.3-Interação do grupo nitro-cátion do nitrometano quimissorvido em zeólitas X trocadas com cátions alcalinos.

-deformação simétrica: no nitrometano, absorve em 1404 cm^{-1} e nas zeólitas trocadas, absorve em número de onda crescente de acordo com a eletronegatividade do cátion, 1408, 1411, 1413 e 1414 cm^{-1} para o Cs, K, Na e Li respectivamente.

-deformação angular em balanço: é a vibração mais sensível a eletronegatividade do cátion. No nitrometano absorve em 1101 cm^{-1} , e para os diferentes cátions em 1232, 1253, 1268 e 1281 cm^{-1} (Cs, K, Na e Li respectivamente). Outra particularidade desta vibração é que a sua intensidade é sensível ao campo eletrostático da zeólita. No caso da zeólita trocada e impregnada com Cs, a área da banda foi maior que nas outras zeólitas simplesmente trocadas, apesar da área específica da amostra ser bem menor devido ao entupimento dos poros com o material de impregnação.

Os deslocamentos acompanharam o previsto: $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX} > \text{CsX}$, ou seja, quanto maior a eletronegatividade do cátion, menor a interação do oxigênio a ele associado com o próton do CH_3 , e maior a força da ligação deste próton com o C, resultando em um deslocamento para número de onda maior na frequência de absorção da ligação C-H do CH_3 . Sendo os sítios básicos provavelmente os átomos de oxigênio associados a estes cátions e o aumento da força básica estando associado ao aumento da carga negativa deste oxigênio, espera-se que a força básica da zeólita aumente com o aumento do raio iônico do cátion: $\text{CsX} > \text{KX} > \text{NaX} > \text{LiX}$.

A figura 4 representa a variação na frequência de absorção da banda relativa à deformação angular em balanço do CH_3 em função do raio iônico do cátion alcalino.

Conforme pode-se observar, uma perfeita correlação linear é verificada indicando que esta banda e a molécula sonda utilizada são sensíveis à basicidade da zeólita. Relativamente ao campo eletrostático gerado em função do cátion alcalino, a banda de deformação angular em balanço mostrou-se sensível a esta característica. Nota-se que sua área é maior na zeólita trocada com Cs e ainda maior na zeólita impregnada com acetato de Cs, apesar dos poros nesta última estarem entupidos com o material de impregnação, e as bandas devidas ao nitrometano quimissorvido, com exceção desta, serem menos intensas.

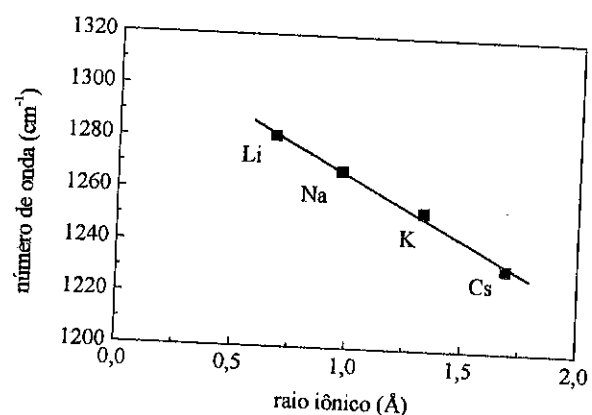


Fig. 4-Variação na frequência de absorção da vibração de deformação angular balanço do CH₃ do nitrometano quimissorvido na zeólita, em função do raio iônico do cátion alcalino.

CONCLUSÕES

Mostrou-se no presente trabalho que o nitrometano perfaz, segundo o conceito de Davydov¹, os requisitos necessários para ser considerado uma molécula sonda adequada para o estudo de sólidos básicos, no caso particular de zeólitas trocadas e impregnadas com cátions alcalinos. O estudo baseou-se no deslocamento diferenciado do número de onda relativo à vibração de deformação angular balanço da ligação C-H do grupo metila do nitrometano quimissorvido nas zeólitas trocadas com diferentes cátions alcalinos. O deslocamento desta banda mostrou correlação linear com o raio iônico do cátion e também sensibilidade ao campo eletrostático da zeólita, sendo mais intensa na zeólita trocada com Cs e, ainda mais, naquela trocada com este cátion e impregnada com acetato de Cs. A banda relativa à deformação assimétrica das ligações C-H do grupo metila, sofreu influência diferenciada do grupo nitro, de acordo com o cátion da zeólita. Devida à forte interação deste grupo com o Li⁺ e principalmente com o Na⁺, o deslocamento desta banda foi maior e coincidiu com o número de onda relativo a banda de deformação angular simétrica da ligação C-H, aumentando-lhe a intensidade. Na zeólita trocada com K⁺, a interação do grupo nitro com o cátion foi parcial e duas bandas fizeram-se presentes para a deformação assimétrica da ligação C-H, em 1427 e 1411 cm⁻¹. Na zeólita trocada com Cs não ocorreu, aparentemente, a interação do grupo nitro com o cátion e a relação entre as intensidades das bandas de deformação assimétrica e simétrica do grupo metila foi a mesma verificada para o nitrometano puro. O nitrometano se mostrou adequado para caracterizar sítios básicos em zeólitas trocadas com cátions alcalinos, apresentando alta sensibilidade ao campo eletrostático gerado pela troca com diferentes cátions.

REFERÊNCIAS

1. A.A.Davydov, IR Spectroscopy in Surface Chemistry of oxides, Novosibirsk:Nauta, 1984.
2. D.Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1984, 42.
3. M.Huang, S.Kaliagnine, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **88** (5), 1992, 751.
4. E.A.Paukshtis, E.N.Yurchenko, *Usp.Khim.*, **52** (3), 1983, 426.
5. E.A.Paukshtis, N.S.Kotsarenko, L.G.Karakchiev, *React. Kinet.Catal.Lett.*, **12**, 1979, 315.
6. G.C.Pimentel, A.L.McClellan, *The Hydrogen Bond*, San Francisco, 1960.
7. L.H.Little, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, New York; Marcel Decker, 1967.
8. G.Morterra, G.Ghiotti, F.Bocuzzi, S.Collucia, *J.Catal.*, **51**, 1978, 299.
9. L.M.Grigor'ev, D.V.pozdnyakov, V.N.Filiminov, *Zh. Fiz. Khim.*, **46** (2), 1972, 299.
10. A.A.Davydov, M.I.Shepot'ko, A.A.Budneva, *Kinetics and Catalysis*, **35** (2), 1994, 272.
11. N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, *Infrared and Raman Spectroscopy*, New York, Academic Press Inc. 1975.

EFEITO DA ACIDEZ E REDUTIBILIDADE DE CATALISADOR DE NÍQUEL
SUPPORTADO EM ZEÓLITAS BÁSICAS NA CONVERSÃO DO HEXANO. Patricia do Carmo Borges¹
. Maria Isabel Pais da Silva¹

RESUMO

Durante a conversão de hexano foram verificadas reações de craqueamento, isomerização, desidrogenação e desidrociclicização, além de formação de pesados. Observou-se que os catalisadores apresentaram baixa seletividade a olefinas e aromáticos e mais elevada para produtos de craqueamento seguidos dos de isomerização. Foi observado que o processo de redução dos íons Ni²⁺ a que foram submetidos os catalisadores gerou uma acidez nas zeólitas básicas utilizadas como suportes.

ABSTRACT

It was verified that cracking, isomerization, dehydrogenation and dehydrocyclization reactions and the formation of heavier compounds occurred during hexane conversion. The catalysts showed a low selectivity to olefins and aromatics and a high one to isomerization and mainly to cracking products. It was observed that the reduction of Ni²⁺ ions created acid sites on the basic zeolites used as supports, in agreement with infrared spectrum of OH groups.

1. INTRODUÇÃO

Ultimamente, tem sido muito reportado na literatura o uso de zeólitas como suporte de catalisadores metálicos, devido a possibilidade de obter-se catalisadores mais ativos e seletivos em diversas reações. A utilização de zeólitas na catálise é basicamente dependente da acessibilidade aos centros ativos presentes na sua estrutura cristalina e também da forma e do tamanho das moléculas envolvidas no processo. Ações catalíticas específicas podem depender da basicidade da zeólita, da geração dos sítios ácidos dentro do cristal ou pela introdução de um cátion particular na zeólita(1).

Por exemplo, a hidrogenação do CO a olefinas e parafinas sobre Ru suportado na zeólita NaY aumenta a formação de hidrocarbonetos insaturados à medida em que a basicidade da zeólita aumenta da forma NaY para CsNaY(2). Já no caso da platina suportada na zeólita L, a atividade para a desidrociclicização do hexano a benzeno aumenta com a basicidade do cátion trocado, o que estaria relacionado com o aumento da transferência de elétrons da zeólita para as partículas de Pt(3). Por outro lado, em catalisadores de Pt suportados em zeólitas X e Y, a hidrogenação do benzeno decresce à

¹Departamento de Química - PUC-Rio

medida que a basicidade do cátion aumenta, isto é, as formas ácidas apresentam maior atividade na hidrogenação do benzeno que as básicas(4). Já Coughlan e Keane (5) mostram que para altos teores de níquel, a hidrogenação do benzeno aumenta com a basicidade da zeólita, enquanto que para baixos teores de níquel, o inverso foi verificado. Estes resultados mostram que as propriedades catalíticas mudam continuamente das zeólitas fortemente ácidas para aquelas altamente básicas.

Neste trabalho foi feito um estudo da influência da acidez e redutibilidade de catalisadores de níquel suportados em zeólitas básicas (KL, NaY, CsX e NaX) na conversão do hexano.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1- Preparação dos Catalisadores

O níquel foi introduzido nos suportes zeolíticos (KL, NaY, NaX e CsX) através de troca iônica realizada a 90 °C durante 3 horas, utilizando uma solução de Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,1 M. No caso da zeólita NaX, sucessivas trocas iônicas foram feitas com uma solução de CsCl 1 M para obter a forma mais básica CsNaX, antes da introdução do metal. Os percentuais de Ni (% p/p) encontrados após a troca serão especificados após a sigla de cada catalisador daqui em diante.

2.2- Caracterização dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores preparados foi determinada através de análises utilizando espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado induzido (ICP-AES) para conhecer os teores de Ni e Cs introduzidos. E, para saber se a introdução desses elementos acarretou alguma alteração na cristalinidade das zeólitas usadas como suporte, foram efetuadas análises de Raio-X.

Com o objetivo de identificar as bandas correspondentes aos grupos OH, que estão diretamente relacionados com a acidez da zeólita, análises de infravermelho foram feitas nas seguintes amostras: NiCsNa-X 1,2%, NiNa-X 2,1%, NiNa-Y 1,7%, NiNa-Y 7,5% e NiK-L 1,9%. Pastilhas autosuportadas de 25 mg foram preparadas e colocadas em células onde eram submetidas à calcinação com ar à temperatura de 450 °C durante 2 horas e depois reduzidas com H₂ na temperatura de 450 °C por 3 horas.

Para verificar a redutibilidade do níquel sobre os suportes zeolíticos foram feitas análises de TPR nas amostras NiK-L 1,9%, NiNa-Y 7,5% e NiNa-X 8,2%, utilizando uma mistura de 10% H₂/Argônio. As amostras foram previamente calcinadas a 450 °C com uma vazão de ar sintético de 200 ml/min, durante 2 horas.

2.3- Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos na reação de conversão do hexano foram realizados em uma unidade de bancada, que consiste de um micro reator de leito fixo e fluxo contínuo com acompanhamento analítico feito em linha por cromatógrafo a gás.

As amostras previamente calcinadas à 300 °C durante 2 horas, em fluxo de 300ml/min de ar sintético e reduzidas a 450°C (taxa de aquecimento de 5°C/min), durante duas horas, com uma vazão de H₂ de 100 ml/min. Os testes catalíticos foram realizados na temperatura de 450 °C, pressão atmosférica, com razão molar de H₂/ n-hexano de 3 e velocidade espacial mássica (WHSV) de 15 h⁻¹.

3- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1- Caracterização dos Catalisadores

3.1.1- Composição Química dos Catalisadores

A partir dos resultados de composição química, as celas unitárias das amostras de catalisadores preparados foram determinadas e são apresentadas na tabela 1.

TABELA 1- CELAS UNITÁRIAS DOS CATALISADORES

Catalisador	Fórmula da cela unitária
NiK-L 1,9%	$Ni_{0,85}K_{3,5}(AlO_2)_7(SiO_2)_{29}$
NiCsNa-X 1,2%	$Ni_{3,5}Cs_{47,6}Na_{34,8}(AlO_2)_{64}(SiO_2)_{108}$
NiCsNa-X 7,3%	$Ni_{19,9}Cs_{17,7}Na_{26,5}(AlO_2)_{64}(SiO_2)_{108}$
NiNa-X 2,1%	$Ni_{5,8}Na_{72,8}(AlO_2)_{64}(SiO_2)_{108}$
NiNa-X 8,2%	$Ni_{23,2}Na_{37,6}(AlO_2)_{64}(SiO_2)_{108}$
NiNa-Y 1,7%	$Ni_{4,2}Na_{40,6}(AlO_2)_{49}(SiO_2)_{143}$
NiNa-Y 7,5%	$Ni_{18,2}Na_{12,6}(AlO_2)_{49}(SiO_2)_{143}$

A difração de Raio X realizada nos catalisadores e nos suportes mostrou que, mesmo para elevados teores de níquel, a cristalinidade das zeólitas não foi alterada, confirmando resultados da literatura(6).

3.1.2- Espectroscopia no Infravermelho

Considerando atribuições já feitas na literatura (7), no caso da amostra NiK-L 1,9% (figura 1), observaram-se duas bandas: uma em 3643 cm^{-1} , referente às hidroxilas ácidas nos canais, que devem ter sido geradas na redução dos íons Ni^{+2} , já que não são encontradas na zeólita sem o metal (8), e outra em 3747 cm^{-1} relacionada às hidroxilas não ácidas, esta observada na zeólita KL na ausência de metal (8).

Para as amostras NiCsNa-X 1,2% e NiNa-X 2,1% (figura 2), a banda observada em torno de $3577-3545\text{ cm}^{-1}$ seria atribuída às OH ácidas localizadas nas cavidades sodalitas, provenientes da redução do Ni^{+2} . A banda em 3706 cm^{-1} poderia ser relativa às OH na superfície externa. A banda em 3640 cm^{-1} seria relacionada às OH localizadas nas supercavidades. As hidroxilas atribuídas tanto à banda em $3545/3577\text{ cm}^{-1}$ como aquela em 3640 cm^{-1} seriam originadas da redução dos íons Ni^{+2} a Ni^0 , já que não são encontradas nas zeólitas puras (8).

Nas amostras NiNa-Y 1,7% e NiNa-Y 7,5% (figura 3), os grupos OH gerados durante a redução estariam localizados nas supercavidades, como pode ser comprovado pela única banda verificada em 3645 cm^{-1} . Comparando os espectros destas duas amostras, observa-se que o aumento de teor de níquel torna a banda relacionada às OH ácidas nas supercavidades bem mais intensa, comprovando que as hidroxilas foram geradas durante a etapa de redução, de acordo com a reação:

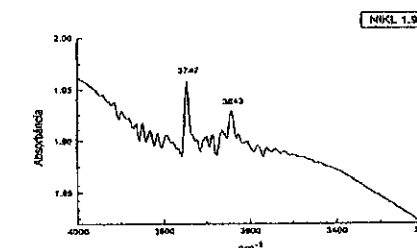
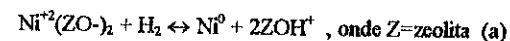


Figura 1 - Espectro das bandas OH do catalisador NiK-L 1,9%

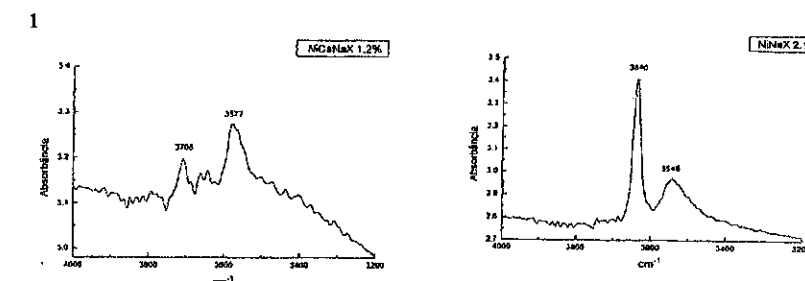


Figura 2 - Espectros das bandas OH dos catalisadores NiCsNa-X 1,2% e NiNa-X 2,1%

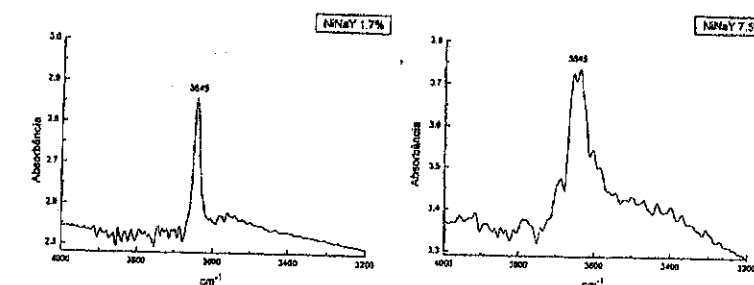


Figura 3 - Espectros das bandas OH dos catalisadores NiNa-Y 1,7% e NiNa-Y 7,5%

No caso das amostras obtidas a partir da zeólita NaX (figura 2) é possível verificar que a presença de Cs inibe a formação de hidroxilas ácidas nas supercavidades, ocorrendo uma maior formação delas nas cavidades sodalitas e também na superfície externa. Este fato pode ser explicado pelo tamanho do cation Cs que introduzido primeiramente dificultaria o acesso dos íons Ni^{+2} às supercavidades levando-os, preferencialmente, a se localizarem nas cavidades sodalitas e na superfície externa.

Considerando estes resultados, é possível classificar a acidez dos catalisadores da seguinte maneira: $NiNaY-7,5\% > NiNaX-2,1\% > NiNaY-1,7\% > NiKL-1,9\% > NiCsNaX-1,2\%$.

3.1.3- Redução com Temperatura Programada (TPR).

A análise de redução a temperatura programada foi realizada com a intenção de obter maiores informações com relação à localização e ao tipo de espécies de níquel presentes na zeólita após a calcinação.

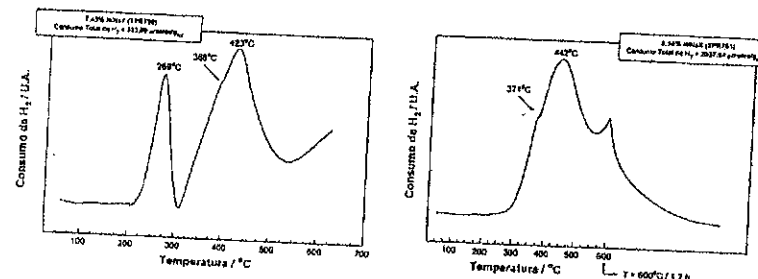


Figura 4 - Curva de redução com temperatura programada para o NiNa-Y 7,5% e NiNa-X 8,2%

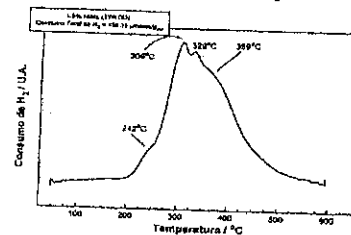


Figura 5 - Curva de redução com temperatura programada para o NiK-L 1,9%

Para as amostras suportadas nas zeólitas NaY e NaX (figura 4), os íons Ni^{+2} só são totalmente reduzidos em temperatura superior a $600^{\circ}C$ (em torno desta temperatura um pico estava começando a ser delineado quando a análise foi interrompida e o consumo de H_2 antes dessa temperatura foi inferior ao necessário para a redução de todo o níquel introduzido na zeólita), concordando com Derouane e Yanderveken (10) que verificaram o mesmo fato para uma amostra NaY contendo teor de níquel aproximado ($18 Ni^{+2}$ por cela unitária).

As amostras NiNaY-7,5% e NiNaX-8,2% são mais dificilmente reduzidas. Coughlan e Keane (5), que estudaram a redução de catalisadores NiNaY com diferentes teores, também verificaram este comportamento e creditaram este resultado ao fato de, provavelmente, as amostras de NiNaY com mais alto teor apresentarem mais hidroxilas ácidas geradas durante a redução do níquel. Nesta etapa, de acordo com reação (a), à medida que as hidroxilas são formadas o equilíbrio é deslocado, dificultando a redução dos íons Ni^{+2} . O trabalho aqui apresentado constatou, pela análise de infravermelho já discutida acima, que essa hipótese é verdadeira. De acordo com esta teoria, o catalisador de Ni na zeólita KL, de mais baixo teor de níquel, deveria ser mais facilmente reduzido e isso foi constatado pela análise de TPR, apresentada na figura 5, na qual o consumo de H_2 foi suficiente para a conversão de todo o teor de níquel colocado, e pela de infravermelho que apresenta a banda associada à acidez de Bronsted ($3643 cm^{-1}$) em menor proporção, como pode ser verificado na figura 1.

A existência de mais de um pico pode indicar a presença de íons Ni^{+2} localizados em posições diferentes. Suzuki et al (9) apresentam uma análise de TPR de um catalisador NiNaY (10 a $25 Ni^{+2}$ por cela unitária) calcinado em diferentes temperaturas, aonde detectou a presença de 3 picos acima de $427^{\circ}C$ para qualquer dos teores de níquel e das temperaturas de calcinação utilizadas ($300-600^{\circ}C$), atribuindo-os a diferentes localizações dos íons Ni^{+2} dentro das cavidades da zeólita NaY, baseado em resultados obtidos por difração de Raio-X. O pico de menor temperatura representaria íons nos sítios localizados no centro das cavidades sodalita e os outros dois nos sítios na janela e centro dos prismas hexagonais. No nosso caso um primeiro pico pode ser visto em temperatura inferior a $427^{\circ}C$, para a amostra NiNaY-7,5% ($18 Ni^{+2}$ por cela unitária), que corresponderia a íons mais facilmente reduzidos. Se, esta teoria estivesse correta, estes estariam localizados nas supercavidades ou superfície externa, onde os Ni^{+2} seriam mais facilmente reduzidos. Pospisil et al (11) também encontraram um pico em temperatura abaixo de $400^{\circ}C$ que atribuíram à redução de Ni^{+2} do nitrato de níquel ocluído na superfície externa uma vez que estaria na mesma faixa de temperatura de redução do NiO.

Pode-se verificar através destas análises que, na temperatura de redução utilizada nos testes catalíticos ($450^{\circ}C$), não se teve todos os íons Ni^{+2} reduzidos para as amostras NiNaX-8,2% e NiNaY-7,5%, enquanto na amostra NiK-L-1,9% estariam praticamente todos reduzidos.

3.2- Avaliação dos Catalisadores na Reação de Conversão do Hexano.

Os catalisadores NiK-L 1,9%, NiCsNa-X 1,2%, NiNa-Y 1,7%, NiNa-Y 7,5% e NiNaX 8,2% foram avaliados e os resultados de conversão e seletividade, podem ser vistos nas figuras 6-10. Verificou-se para todos os catalisadores a ocorrência de produtos leves ($<C_6$) provenientes de reações de craqueamento e hidrogenólise, isômeros C_6 , olefinas C_6 resultado de reação de desidrogenação, aromáticos oriundos da reação de desidrociclicização do hexano e de produtos pesados ($>C_6$).

Comparando-se os catalisadores NiNa-Y (1,7%) e NiNa-Y (7,5%), verifica-se, na figura 6, que o aumento do teor de níquel eleva a conversão do hexano. O catalisador com maior teor de metal, apresentou uma maior seletividade às reações de craqueamento e hidrogenólise mas, desfavoreceu as reações de isomerização e desidrogenação. As reações de desidrociclicização não foram afetadas pelo aumento do teor metálico. A maior acidez gerada durante a redução do Ni^{+2} a Ni^0 , conforme já mostrado acima, para a amostra NiNa-Y (7,5%) está concordando com esses resultados de seletividade.

Analisando os resultados dos catalisadores NiNa-Y-7,5% e do NiNa-X-8,2% de conversões aproximadas, observa-se que o tipo de zeólita usada como suporte também tem influência sobre a seletividade, tendo, o catalisador suportado na zeólita NaX, menos ácida que a NaY por apresentar uma menor relação Si/Al, apresentado maior seletividade à desidrogenação, apesar de possuir teor de Ni próximo.

Levando em conta a ordem de acidez obtida pelas análises de infravermelho, ao comparar-se o catalisador NiNa-Y-1,7% com o NiCsNa-X-1,2%, com teores de Ni aproximados e apresentando conversões semelhantes, é possível verificar que a seletividade foi menor aos produtos leves (craqueamento e hidrogenólise) e maior para as olefinas provenientes de desidrogenação para o catalisador NiCsNa-X-1,2%, que foi considerado o menos ácido de todos. Mesmo comparado com qualquer dos outros catalisadores, todos mais ácidos que o NiCsNa-X-1,2%, este comportamento é mantido.

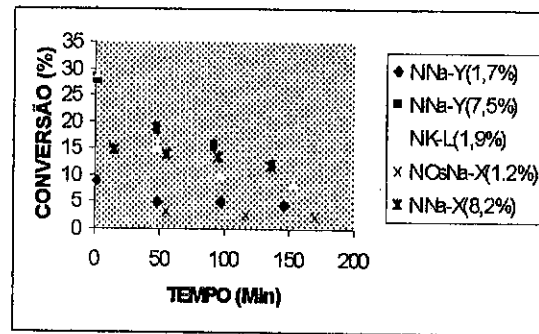


Figura 6- Conversão de n-hexano com tempo de reação

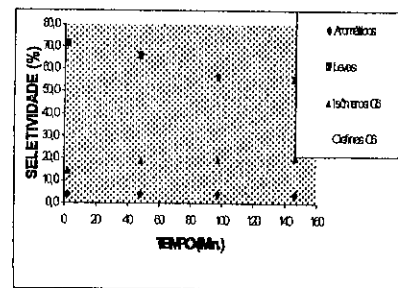


Figura 7- Seletividade do NiNa-Y (1,7%) na reação de conversão do hexano.

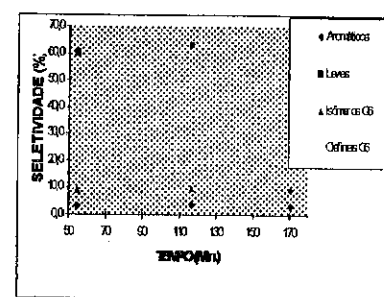


Figura 8- Seletividade do NiCsNa-X (1,2%) na reação de conversão do hexano

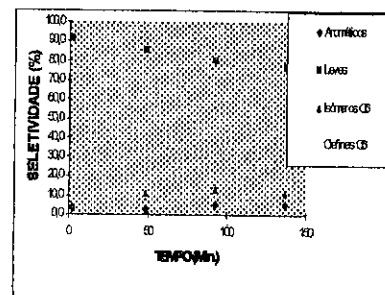


Figura 9- Seletividade do NiNa-Y (7,5%) na reação de conversão do hexano

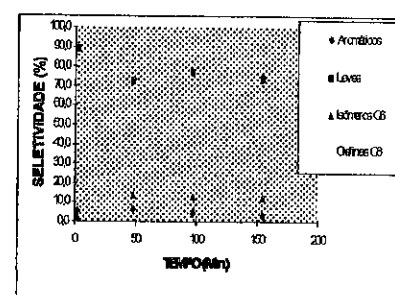


Figura 10- Seletividade do NiK-L (1,9%) na reação de conversão do hexano

O catalisador NiK-L- 1,9%, apesar de ser o mais ácido, teve um comportamento mais parecido com o mais ácido, isto é, elevada conversão de hexano, alta seletividade às reações de craqueamento e hidrogenólise e baixa seletividade à reação de desidrogenação. Este fato pode ser creditado às diferentes características da zeólita KL em relação às zeólitas NaY e NaX. Em catalisadores de Pt para reações de aromatização, esta zeólita também apresenta um comportamento diferenciado das outras duas (7).

4. CONCLUSÕES

Foi verificado que a introdução do níquel nas zeólitas básicas NaCsX, NaY, KL e NaX faz com que o catalisador obtido após a redução apresente acidez. Esta apareceria causada pela liberação de prótons, durante a redução dos íons Ni^{2+} , que se ligariam aos oxigênios da rede da zeólita formando hidroxilas que foram detectadas pelo infravermelho. Quanto maior o teor de níquel mais ácida se tornou a zeólita. Essa maior acidez também dificultaria a redução dos íons Ni^{2+} , conforme constatado pelas análises de TPR. O desempenho dos catalisadores de níquel sobre as zeólitas Y e X na conversão do hexano mostrou que os catalisadores com maior acidez apresentaram maior seletividade às reações de craqueamento e hidrogenólise e menor seletividade à desidrogenação. Somente o catalisador NiK-L não seguiu essa regra, apresentando altas seletividades ao craqueamento e hidrogenólise mesmo tendo uma baixa acidez.

5. REFERÊNCIAS

1. Barrer, R. M., "Hydrothermal Chemistry Of Zeolites", Academic Press, (1982).
2. Leith, I.R., Journal Chem., Chem. Commun., 93, (1993).
3. Besoukhanova, C.; Guidot, J., Barthomeuf, D., J. Chem. Soc., Faraday, Trans I, 7, 1595 (1981)
4. De Mallmann, A., Barthomeuf, D., J. Chim. Phys., 87, 535, (1990).
5. Coughlan, B., Keane, M.A., Catalysis Letters, 5, 101-112 (1990)
6. Suzuki, M., Tsutsumi, K., Takahashi, H., Zeolites, 2, 51, (1982).
7. Silva, M.I.P., Barthomeuf, D., XV Simp. Iberoam. Catal, Vol 3, 1589-1594, (1996).
8. Su, B.L., Tese de Doutorado, Universidade de Paris VI, (1992).
9. Suzuki, M., Tsutsumi, K., Takahashi, H., Saito, Y., Zeolites, 9, 98, (1989).
10. Derouane, E.G., Vanderveken, D. J., Applied Catalysis, 45, 15-22, (1988).
11. Pospisil, J., Patzelova, V., Tvaruzkova, Z., Catalysis Today, 3, 401, (1988).

ADSORÇÃO E TRATAMENTO DE CONTAMINANTES
ORGANOCLORADOS EM FILTROS DE CARVÃO ATIVO:
A HIDROGENODESCLORACÃO CATALÍTICA

- Nilton F. Nagem
- Ilza Dalmazio
- Rodinei Augusti
- Rochel M. Lago

RESUMO

Neste trabalho a hidrogenodescloração catalítica foi investigada como rota para o tratamento de organoclorados. Estudos com a molécula modelo clorobenzeno mostraram que o catalisador Pd/carvão ativo em condições brandas (refluxo de etanol e pressão atmosférica de H₂) é altamente eficiente na hidrogenodescloração, produzindo HCl e benzeno. Outros catalisadores suportados em carvão ativo mostraram a seguinte ordem de atividade para a hidrogenodescloração Ni>Co>Fe>Cu. Investigou-se também a possibilidade de conjugar o processo de adsorção do organoclorado seguido da hidrogenodescloração.

ABSTRACT

In this work the catalytic hydrodechlorination was investigated for the treatment of organochlorine contaminants. Studies with chlorobenzene as model compound showed that the Pd/active carbon catalyst is highly active for the hydrodechlorination reaction in mild condition (ethanol reflux and H₂ atmospheric pressure). Other active carbon supported catalysts showed the following activity order Ni>Co>Fe>Cu. The combination of the organochloro compound adsorption process followed by the hydrodechlorination was also investigated.

INTRODUÇÃO

Dentre os contaminantes orgânicos, os compostos organoclorados apresentam especial interesse devido à alta toxicidade e difícil eliminação.^{1,3} Estes contaminantes organoclorados são destruídos via incineração somente a temperaturas superiores a 1000°C, sendo um processo ineficiente, caro e que pode produzir compostos extremamente tóxicos tais como clorodioxinas e clorodibenzofuranos.⁴

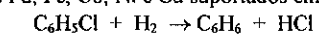
Um método amplamente conhecido para eliminação de contaminantes orgânicos de efluentes é o processo de adsorção em carvão ativo.^{5,6} No entanto, após a utilização, o filtro de carvão ativado saturado com o composto orgânico torna-se um inconveniente rejeito ambiental e, especialmente no caso de compostos organoclorados, o filtro de carvão não pode sequer ser destruído via incineração.

Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG

A destruição de contaminantes organoclorados adsorvidos e a reciclagem do filtro de carvão é de considerável interesse ambiental e econômico.

A reação de hidrogenodescloração catalítica é uma alternativa muito promissora para o tratamento de contaminantes organoclorados pesados que é a classe mais difícil de ser eliminada por incineração, como por exemplo clorobenzenos, clorofenóis, PCBs, DDT, etc. Esta reação pode em geral ser conduzida em condições brandas e o resíduo produzido, HCl e o respectivo hidrocarboneto, pode ser então facilmente eliminado por rotas convencionais de incineração.⁷

Neste trabalho, estudou-se a hidrogenodescloração de clorobenzeno em presença dos catalisadores metálicos Pd, Fe, Co, Ni e Cu suportados em carvão ativo:



Investigou-se também a possibilidade de conjugar o processo de adsorção do organoclorado seguido da hidrogenodescloração. O material utilizado, chamado de "filtro catalítico", além de atuar como adsorvente, contém em sua superfície partículas de um catalisador metálico responsável pela hidrogenodescloração catalítica *in situ* e regeneração do filtro.

EXPERIMENTAL

Os estudos catalíticos iniciais utilizaram Pd metálico suportado em carvão ativo (10%, Aldrich). As reações foram conduzidas em etanol sob refluxo (50 mL), clorobenzeno (0.8 g) e catalisador (50 mg) na presença de H₂ à pressão atmosférica. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia a gás (Shimadzu 17A, detector FID utilizando tolueno como padrão interno). Estudou-se o efeito promotor das bases (10 mmol) NaOH, Na₂CO₃, tert-butilamina, trimetilamina, anilina e NH₄OH. Os catalisadores de ferro, cobalto, níquel e cobre foram preparados por impregnação dos respectivos nitratos em um carvão ativo da Aldrich, área superficial 700 m²/g, pré-tratado com HNO₃ concentrado e refluxado por 2 h. Os materiais obtidos foram secos em estufa a 100°C e reduzidos a 500°C em fluxo de H₂ por 3h. Análise por difração de raios X mostrou a presença das fases metálicas. As quantidades obtidas em massa foram 6% de ferro, 20% de cobalto, 26% de níquel e 11% de cobre. As reações sob pressão de 6.5 atm de H₂ foram feitas em uma autoclave de 200 mL com 50 mL etanol, 50 mg catalisador e 0.8 g de clorobenzeno, aquecida em banho de óleo com temperatura no interior da autoclave de 100°C.

Os estudos de adsorção foram feitos através da técnica MIMS (Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana).^{8,9} Nesta técnica uma solução aquosa do composto organoclorado é passada por um filtro de carvão ativo e a quantidade do composto adsorvido é monitorada continuamente por detector de massas. Neste trabalho utilizou-se uma solução de clorobenzeno 30 ppm monitorando-se o sinal *m/z* 112. Através do perfil MIMS de adsorção é possível obter informações sobre a cinética e a capacidade de adsorção dos filtros estudados.

Os estudos de reciclagem foram feitos utilizando-se o catalisador consecutivamente por 3 vezes. O filtro catalítico foi avaliado quanto à capacidade de adsorção de clorobenzeno e atividade catalítica e lixiviação do metal através de adsorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Hidrogenodescloração Catalítica

No estudo da hidrogenodescloração catalítica de contaminantes organoclorados utilizou-se clorobenzeno como composto modelo. A conversão de clorobenzeno e formação do benzeno em presença de um catalisador de Pd/carvão ativo em etanol podem ser vistas na Figura 1.

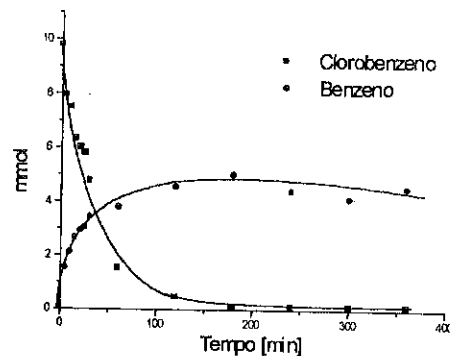


Figura 1. Hidrogenodescloração de clorobenzeno com Pd/ carvão ativo

A destruição do clorobenzeno é praticamente completa após 1h, mostrando que a reação mesmo em condições brandas é muito eficiente. Observa-se que a quantidade de benzeno formada é inferior à quantidade de clorobenzeno convertida. As análises cromatográficas não mostram a presença de outros produtos como por exemplo bifenilas. A menor quantidade de benzeno observada pode ser devido à perdas por evaporação na temperatura de refluxo.

Efeito de Bases

A presença de base na reação de hidrogenodescloração tem um efeito promotor devido à reação com HCl produzido durante o processo. Os resultados obtidos para diversas bases são mostrados na Figura 2. Observa-se um forte efeito promotor de NaOH, com uma conversão de clorobenzeno muito superior à reação feita na ausência de base (Figura 2a). Após 30 minutos de reação a conversão do clorobenzeno foi quase completa (96%). Para bases nitrogenadas (Figura 2b) o melhor desempenho foi observado para tert-butilamina com cerca de 98% de rendimento após 25 minutos de reação. A presença de HCl não mostrou um efeito inibidor significativo na reação.

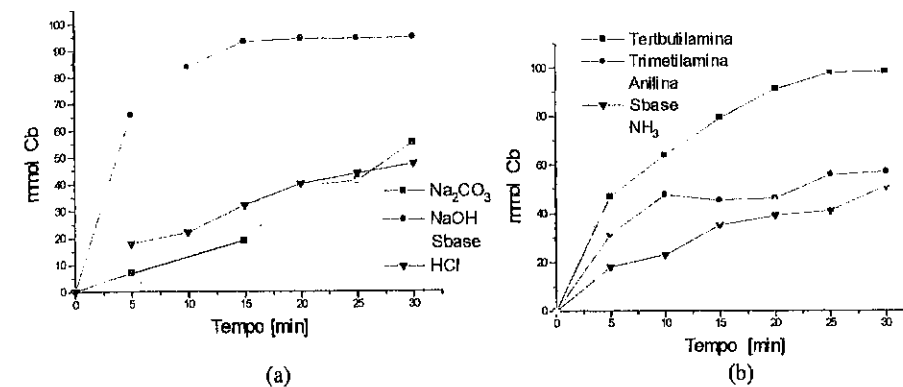


Figura 2. Efeito da presença de (a) NaOH, Na₂CO₃, HCl e (b) bases nitrogenadas na reação de hidrogenodescloração de clorobenzeno.

Efeito do Solvente

As reações de hidrogenodescloração em presença de Pd/carvão ativo foram feitas em diferentes solventes e os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Influência do solvente na conversão de clorobenzeno.

Solvente	Conv. (%)
Acetona	0
Acetonitrila	4
Etanol	100

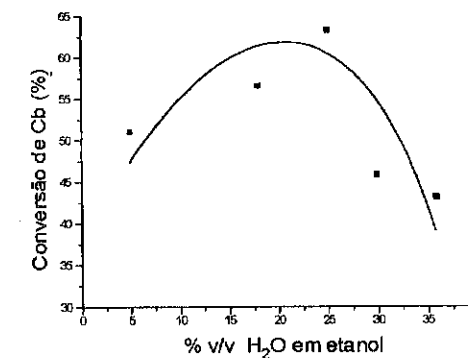


Figura 3 - Efeito da relação água/etanol como solvente na conversão de clorobenzeno

Observa-se que a reação conduzida em etanol (120 min) mostra uma conversão de clorobenzeno muito superior comparado aos solventes acetona e acetonitrila.

Foi estudado também o efeito da presença de água no etanol. Observa-se que a presença de água apresenta um efeito promotor na hidrogenodescloração até aproximadamente 25% v/v. Para quantidades superiores de água a conversão de clorobenzeno diminui. A presença de água no meio reacional pode promover a reação através de diferentes maneiras. Por exemplo, aumento da solubilidade do produto de reação HCl, liberando o sítio catalítico. Por outro lado, a presença de água pode também influir desfavoravelmente na formação do produto de reação, benzeno, devido sua baixa solubilidade.

Catalisadores de Fe, Co, Ni e Cu Suportados em Carvão Ativo

Os catalisadores de Fe, Co, Ni e Cu suportados em carvão ativo não mostraram atividade catalítica significativa nas reações realizadas a pressão atmosférica de H₂. Os resultados das reações conduzidas a 6.5 atm de hidrogênio são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Hidrogenodescloração do C₆H₅Cl a 6.5 atm de H₂.

Catalisador	Conversão de C ₆ H ₅ Cl (%)
Pd/CA (30 min)	94
Ni/CA	24
Co/CA	17
Cu/CA	9
Fe/CA	1

Observa-se conversão quase completa de clorobenzeno em presença de paládio após 30 min de reação. Para os demais materiais em 120 min de reação, o catalisador de níquel mostra a maior atividade com 24 % de conversão, seguido por cobalto, cobre e ferro.

Perfil de Adsorção de Clorobenzeno no Carvão Ativo

Na Figura 4 é mostrado o perfil de adsorção de clorobenzeno no catalisador de níquel utilizado na reação de hidrogenodescloração.

No perfil de adsorção pode-se observar 3 fases distintas. No início ocorre a adsorção de clorobenzeno e o sinal *m/z* 112 diminui rapidamente. Durante a adsorção o sinal *m/z* 112 permanece baixo mostrando que o clorobenzeno é retido no filtro. Quando o sinal começa a aumentar indica o início da saturação do filtro.

A partir deste perfil podem ser obtidos dados da cinética de adsorção e de saturação. Pode-se obter também a quantidade de clorobenzeno adsorvida no filtro de carvão ativo. A capacidade de adsorção é obtida através da diferença da integração obtida do perfil sem passagem pelo filtro de carvão e do perfil com passagem. A capacidade de adsorção obtida a partir da Figura 4 foi de 0.47 mg de clorobenzeno por mg do carvão ativo utilizado. O perfil de adsorção, para o catalisador níquel metálico preparado, foi muito semelhante ao obtido para o carvão de partida. Isto indica que os processos de preparação do catalisador e a

presença de níquel metálico na superfície não alteram significativamente a capacidade de adsorção do carvão ativo.

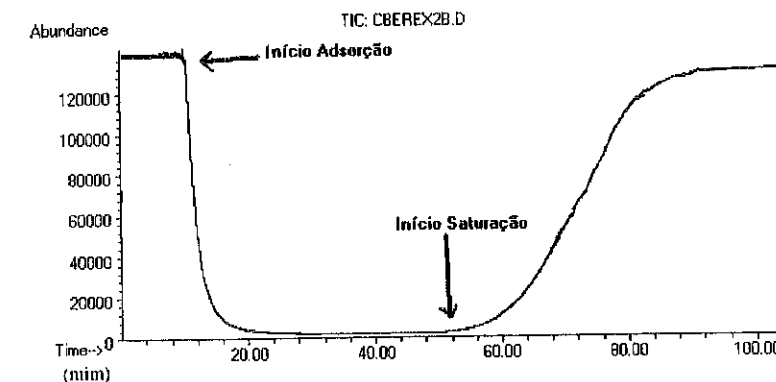


Figura 4. Perfil MIMS de adsorção de clorobenzeno (30 ppm) de uma solução aquosa em carvão ativo.

Reciclagem dos "Filtros Catalíticos"

Nesta parte do trabalho o catalisador foi utilizado como filtro e saturado com clorobenzeno. Após a saturação o catalisador foi colocado em etanol na presença de H₂ e aquecidos para a conversão do clorobenzeno. Após a reação, o material foi reciclado através da lavagem, secagem e reutilizado como filtro, sendo submetido novamente às condições da hidrogenodescloração.

Os testes com o catalisador Pd/carvão ativo mostraram que após 3 reciclagens o paládio metálico foi lixiviado aproximadamente 50% do conteúdo original. Esta lixiviação é provavelmente favorecida pela formação de HCl no meio reacional. Nas reações em presença de NaOH a lixiviação é reduzida de maneira significativa.

CONCLUSÃO

A hidrogenodescloração em presença de catalisadores de paládio suportado em carvão ativo é uma rota eficiente para o tratamento de compostos organoclorados em condições brandas. A combinação do processo de adsorção em carvão ativo seguido de uma hidrogenodescloração *in situ* é muito interessante pois o contaminante organoclorado é pré-concentrado, tratado e o filtro de carvão ativo regenerado. Para os catalisadores baseados em paládio/carvão ativo, o metal lixiviado significativamente nas condições de reação. Uma alternativa são os catalisadores de níquel/carvão ativo que mostraram boa atividade para a hidrogenodescloração em condições relativamente brandas.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPEMIG, PRPq/UFGM

REFERÊNCIAS

1. J.G. Christian, *Int. J. Air Water Poll.* **1965**, 1,9.
2. Fisher, L.M. The Chemical Manufacturers Association Hazardous Waste Database. *AICHE 2nd Tropical Pollution Prevention Conference, August 20-21, 1991, Pittsburgh, Pa.*, pages 167-171. American Institute of Chemical Engineers, New York, NY **1991**.
3. L.E. Manzer, *Science* **1990**, 31,9.
4. D. Bose and S.M. Senkan, *Combustion Sci. Tech.* **1983**, 35, 187.
5. J.S. Matson and H.B. Mark, "Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution", M & Dekker Pub., NY **1971**, p.1.
6. R.D. Cortright, S.A. Goddard, J.E. Rekoske and J.A. Dumesic, *J. Catal.* **1991**, 127, 342
7. G. A. Samorjai, "Introduction to Surface Science and Catalysis", John Wiley & Sons Inc., Nova York, **1993**
8. M.A. Mendes, R.S. Pimpim, T. Kotiaho, J.S. Barone e M.N. Eberlin, *Química Nova* **1996**, 19, 480.
9. N. Srinivasan, R.C. Johnson, N. Kasthurikrishnan, P. Wong and R.G. Cooks, *Anal. Chim. Acta* **1997**, 3, 257-271.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Caracterização Eletroquímica de Catalisadores não Nobres para a Oxidação Anódica do Hidrogênio e do Metanol

Hervé Michel Laborde¹
Claude Lamy²

RESUMO

A atividade eletroquímica de catalisadores a base de carbetos de tungstênio tratado foi determinada para a oxidação anódica do hidrogênio e do metanol. Na oxidação do hidrogênio, todos os catalisadores mostram uma atividade. Assim, as correntes atingem um patamar na faixa de 100 a 300 mA.g⁻¹ WC resultado de uma adsorção limitativa. Este patamar é alcançado aos potenciais mais baixos pelos carbetos suportados (de 50 a 100 mV/ERH) do que pelas amostras maciças (de 300 a 400 mV/ERH). Finalmente, as amostras sem traços de platina são totalmente inativas para a oxidação do metanol.

ABSTRACT

The hydrogen and methanol electrocatalytic oxidation on treated wolfram carbon catalysts is characterized. All the catalysts show an activity for the hydrogen oxidation. The currents reach a plateau between 100 and 300 mA.g⁻¹ WC, resulting of a limiting adsorption. This plateau begins at lower potentials for the supported catalysts (50 to 100 mV/RHE) than for the massive samples (300 to 400 mV/RHE). Finally, all the samples without traces of platinum are totally inactive for the methanol oxidation.

INTRODUÇÃO

As células de combustível são conversores eletroquímicos de energia que permite transformar diretamente a energia química em energia elétrica. As vantagens das células a combustível são o seu rendimento de conversão elevado (de 40 a 60 %) e, sobretudo a sua baixa taxa de dano ambiental (taxa de emissão de NO_x nula, funcionamento silencioso, ...). Parece ser, então, uma solução ideal como fonte de energia num veículo elétrico [1-2].

A escolha do combustível é, porém, difícil por causa das restrições de massa e volume do veículo e também por causa da necessidade de potências elevadas. O hidrogênio parece ser o combustível ideal quanto às performances obtidas (cerca de 1 W/cm² de eletrodo), mas o seu armazenamento no estado puro é ainda um problema. Por outro lado, a procura de outros eletrocatalisadores eficientes não contendo metais nobres é um dos objetivos essenciais para diminuir os custos de produção dos geradores.

A obtenção de hidrogênio por reforma de metanol é uma outra solução, mas ela aumenta consideravelmente a complexidade do gerador por causa da presença do reformador. Além do mais, o gás de reforma contém uma quantidade relativamente alta de monóxido de carbono (centenas de ppm) que envenena os sítios ativos do eletrodo catalítico [3-4]. Uma outra possibilidade interessante é a combustão eletroquímica direta

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, UFPA
² LACCO - UMR 6503, Universidade de Poitiers, França

do metanol na célula, a qual apresenta, no estado atual da técnica, níveis de performances baixas (algumas dezenas de mW/cm^2) que precisam ser aperfeiçoados [5]. Este trabalho apresenta os resultados da caracterização eletroquímica de catalisadores não preciosos para a oxidação do hidrogênio e do metanol. Estes catalisadores foram preparados a partir da síntese de carbetos de tungstênio não suportados ou suportados sobre condutores de alta superfície específica (preto de carbono, grafite,...) sem ou com traços de platina [6].

EXPERIMENTAL

Todos os catalisadores que foram testados se apresentam na forma de pó. Os eletrodos são preparados na forma de um depósito de uma mistura Nafion-catalisador sobre um suporte de carbono vítreo, e em seguida secados numa estufa a 120°C . Antes de serem submetidos aos testes electrocatalíticos, os eletrodos são ativados electroquimicamente numa solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ da seguinte maneira: aplicação de um potencial de 0 V/ERH durante uma hora.

O método experimental para caracterizar a atividade eletroquímica destes catalisadores é a voltametria cíclica a variação linear de potencial. Um equipamento eletrônico padrão e uma célula a três eletrodos com um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência foram usados. A velocidade de variação de potencial foi escolhida muito baixa ($0,2 \text{ mV/s}$) a fim de se aproximar das condições correspondentes ao estado estacionário. Os voltamogramas em meio eletrólito suporte são gravados sob corrente de nitrogênio de qualidade U nas mesmas condições a fim de poder subtrair das intensidades de corrente de oxidação, as intensidades de corrente correspondente ao meio eletrólito suporte. As intensidades são expressas em mA/g de catalisador.

Oxidação do hidrogênio

A solução electrocatalítica é saturada em hidrogênio sob pressão atmosférica e a temperatura ambiente. O eletrólito suporte é o ácido sulfúrico Suprapur (Merck) a uma concentração de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. As curvas são gravadas a uma velocidade de variação de potencial de $0,2 \text{ mV/s}$ entre 0 e $0,4 \text{ V/ERH}$. As intensidades de corrente de oxidação representadas sobre as curvas $I = f(E)$ são a diferença entre as intensidades de corrente obtidas em presença de hidrogênio e as intensidades de corrente obtidas em meio suporte. Elas são características da atividade intrínseca do catalisador em relação a oxidação do hidrogênio.

Oxidação do metanol

A oxidação do metanol é estudada numa solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ na velocidade de variação de potencial de $0,2 \text{ mV/s}$ entre 0 e $0,9 \text{ V/ERH}$ a temperatura ambiente. A concentração do metanol é fixada a 4 mol.l^{-1} . As curvas $I = f(E)$ representam a diferença entre as intensidades de corrente obtidas em presença e em ausência de metanol e são características da atividade intrínseca do catalisador em relação a oxidação do metanol.

A fim de testar catalisadores não-nobres para a oxidação anódica do hidrogênio e do metanol em uma célula de combustível H_2/ar para veículos elétricos, uma série de 7 carbetos de tungstênio WC não suportados dos quais dois contendo traços de platina (1 % em massa), e 3 catalisadores suportados a 20 % em massa de W sobre preto de carbono tratado (Vulcan XC 72) foram testados. A série de catalisadores maciços (WC1R1GL, WC3R1GL, WC4R1GL e FB6B) foi preparada a partir do precursor H_2WO_4 , variando as condições de redução-carburização pela mistura CH_4/H_2 e variando

os pós-tratamentos. Os catalisadores WCWO3F4 e WCA4 foram preparados a partir do precursor comercial WO_3 (Fluka) e WCWO3F4 serviu como precursor do catalisador F2O2He. Todos os carbetos foram preparados e caracterizados por difração de raios-X, por fisissorção de nitrogênio (área BET) e por XPS (composição superficial) no Laboratório de Lille (URA 402). As superfícies específicas (área BET) foram aumentadas (16 a $20 \text{ m}^2/\text{g}$) e os traços de carbono livre que diminuem a atividade dos catalisadores foram fortemente reduzidos [6]. A caracterização eletroquímica foi realizada no Laboratório de Poitiers (UMR 6503).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade electrocatalítica destes compostos para a oxidação do hidrogênio foi sistematicamente determinada traçando as características corrente-tensão quase-estacionárias.

A oxidação do hidrogênio sobre os catalisadores maciços é representada na figura 1. Os catalisadores WC1R1GL, WC4R1GL, WC3R1GL e WCWO3F4 apresentam uma atividade electrocatalítica que se traduz por uma corrente de oxidação do hidrogênio que começa desde 0 V/ERH , e atinja um patamar de corrente de 320 , 270 , 170 e 95 mA/g respectivamente. Este patamar, devido à difusão das espécies em solução, é atingido para o potencial de $0,4 \text{ V/ERH}$. WCWO3F4 serviu como precursor para sintetizar o catalisador F2O2/He que aparece um pouco mais ativo que WCWO3F4 com uma corrente máxima de 115 mA/g atingido para $0,45 \text{ V/ERH}$.

A caracterização físico-química por difração de raios-X mostrou que os catalisadores mais ativos contêm uma fase carboeto de tungstênio (WC) associada à uma fase tungstênio W metálica [6]. Os outros catalisadores mostraram uma fase WC ou uma fase WC associada à uma fase W_2C .

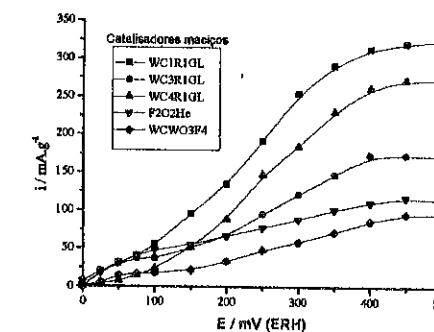


Figura 1: Curvas intensidade-potencial da oxidação do hidrogênio sobre diferentes catalisadores de WC maciços, gravadas a $0,2 \text{ mV/s}$, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, a 20°C .

No caso da oxidação do metanol, as densidades de correntes, com e sem metanol no eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, são iguais, mostrando a inatividade destes catalisadores maciços para esta reação.

Assim, os carbetos de tungstênio, quando foram submetidos a certos tratamentos químicos, podem ter uma atividade electrocatalítica para a oxidação do hidrogênio. Mas, eles são todos inativos para a oxidação do metanol.

Antes de caracterizar os catalisadores suportados, um eletrodo de preto de carbono (Vulcan XC 72) foi testado para as duas reações e se revelou inativo. Mas, a sua grande superfície específica permite a sua utilização como suporte condutor.

Os catalisadores suportados são a base de metatungstato de amônio suportado sobre preto de carbono tratado (Vulcan XC 72). A percentagem maciça em tungstênio é de cerca de 20 %.

Os três catalisadores suportados testados apresentam atividades similares às atividades obtidas com catalisadores contendo platina [7]. Efetivamente, as correntes de oxidação começam desde 0 V/ERH e atingem um patamar a partir de 0,1 V/ERH (figura 2). Os valores das correntes de oxidação correspondentes aos patamares de difusão são de 67, 38 e 24 mA/g para respectivamente WC1, WC3 e WC2. Se estas intensidades de corrente foram expressas por grama de catalisador ativo, isto é, por grama de WC em cada catalisador, os novos valores de corrente de oxidação são similares àqueles obtidos sobre os catalisadores maciços cuja atividade é representada na figura 1. Porém, existe uma diferença importante na medida que o patamar de difusão é atingido sobre os catalisadores suportados desde 0,1 V/ERH enquanto ele é atingido sobre os catalisadores maciços após 0,4 V/ERH.

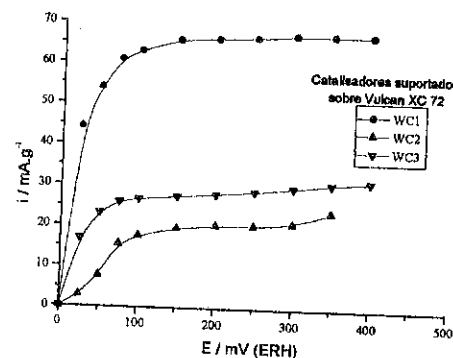


Figura 2: Curvas intensidade-potencial da oxidação do hidrogênio sobre diferentes catalisadores WC suportados, gravadas a 0,2 mV/s, H₂SO₄ 0,5 mol.l⁻¹, a 20°C.

Obviamente, estes catalisadores suportados não mostraram atividade eletrocatalítica para a reação do metanol.

Consequentemente, os catalisadores suportados revelam-se mais ativos para a oxidação do hidrogênio do que os catalisadores maciços. Mas, eles são também inativos para a oxidação eletrocatalítica do metanol.

Finalmente, dois catalisadores de carbeto de tungstênio maciço contendo 1 % em massa de platina foram testados (WC4 + Pt e FB6B + Pt). A oxidação do hidrogênio sobre estes dois eletrodos caracteriza-se por uma corrente de oxidação que começa desde 0 V/ERH e atinja um patamar de difusão de cerca de 40 mA/g desde 0,1 V/ERH (figura 3). Estas curvas são características da oxidação do hidrogênio sobre o metal platina dispersado [7]. Assim, a presença de platina, mesmo em ínfimas quantidades, permite a oxidação do hidrogênio desde os potenciais mais baixos.

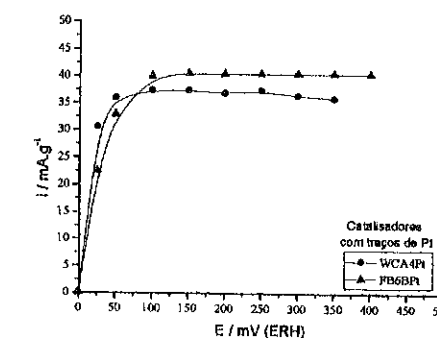


Figura 3: Curvas intensidade-potencial da oxidação do hidrogênio sobre 2 WC maciços + 1 % Pt, gravadas a 0,2 mV/s, H₂SO₄ 0,5 mol.l⁻¹, a 20°C.

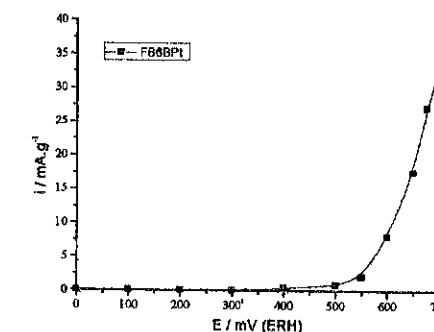


Figura 4: Curva intensidade-potencial da oxidação do metanol sobre um catalisador WC maciço + 1 % Pt, gravada a 0,2 mV/s, H₂SO₄ 0,5 mol.l⁻¹ + CH₃OH 4 mol.l⁻¹, a 20°C.

A oxidação do metanol é unicamente observada sobre a amostra FB6B + Pt. Ela se traduz por um pico importante de oxidação que começa para 0,5 V/ERH e atinja o valor de 33 mA/g a 0,7 V/ERH (figura 4), e é característica da oxidação do metanol sobre platina [5, 7]. Várias tentativas foram realizadas com a outra amostra (WC4 + Pt), mas nenhuma delas revela-se positiva, isto é, nenhuma oxidação é visível sobre esta amostra embora ela contém platina, eletrocatalisador ativo para a oxidação do metanol em meio ácido. Aparentemente, a platina é inacessível neste catalisador.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram mostrar a atividade eletrocatalítica de vários catalisadores em relação a oxidação do hidrogênio e do metanol em meio ácido.

Vários catalisadores maciços, sintetizados a partir de carbeto de tungstênio, foram testados. O tratamento que é submetido ao carbeto de tungstênio para formar estes catalisadores maciços confere uma certa atividade para a oxidação do hidrogênio.

Entre estes catalisadores, WC3R1GL e WC1R1GL são os mais ativos. Porém, nenhum deles é ativo para a oxidação do metanol.

Quando este catalisador é modificado com platina, a atividade do eletrodo assim obtido torna-se importante e característica da presença da platina, nas duas reações (a oxidação do hidrogênio ou do metanol). De maneira surpreendente, nenhuma oxidação do metanol é detectada sobre o catalisador WC4 + Pt.

Finalmente, três catalisadores suportados sobre preto de carbono foram testados. Estes catalisadores apresentam uma atividade similar àquela dos catalisadores a base de platina unicamente no caso da oxidação do hidrogênio. Eles são inativos para a oxidação do metanol, verificando que a presença da platina é indispensável para oxidar o metanol em meio ácido.

Em todos os casos, parece que a etapa de adsorção constitui a etapa limitante do mecanismo reacional.

REFERÊNCIAS

1. B.D. McNicol, in "Power sources for electric vehicles", *Study in Electrical and Electronic Engineering*, B.D. McNicol and D.A.J. Rand (Eds.), Elsevier, Amsterdam, vol.11, 1984, 807.
2. C. Lamy e J.M. Léger, *J. Phys. III, Colloque C1*, 4, 1994, 253.
3. H. Laborde, A. Rezzouk, J.M. Léger e C. Lamy, in *Proceedings of the Symposium "Electrode Materials and Processes for Conversion and Storage III"*, S. Srinivasan, D.D. McDonald and A. Khandkar (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington (USA), 1994, 275.
4. B. Beden e C. Lamy, in "Spectroelectrochemistry: Theory and Practice", R.J. Gale (Ed.), Plenum Press, New-York, 1988, 189.
5. B. Beden, C. Lamy e J.M. Léger, in "Direct Methanol-Air Fuel Cell", A.R. Langrebe, R.K. Sem and D.J. Wheeler (Eds.), The Electrochemical Society, Proceedings Series, Pennington, NJ, PV 92-14, 1992, 111.
6. G. Leclercq, M. Kamal, J.M. Giraudon, P. Devassine, L. Feigenbaum, L. Leclercq, A. Frennet, J.M. Bastin, A. Lofberg, S. Decker e M. Dufour, *J. Catal.*, 158, 1996, 142.
7. H. Laborde, J.M. Léger e C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1994, 219.

Modelagem Matemática de Reator de Membrana para Reforma a Vapor de Metanol: Modelo Unidimensional

Hamilton Fernando Zanola¹

José Mansur Assaf²

Elisabete Moreira Assaf¹

RESUMO

O processo de reforma a vapor de metanol para a obtenção de H₂ e CO₂ em reator de membrana foi modelado matematicamente com o objetivo de comparar as conversões obtidas com este reator e com o reator convencional de leito fixo. O mecanismo de permeação através da membrana de paládio é o difusivo configuracional. As variáveis estudadas incluem: temperatura de reação, pressão na zona de reação, razão de alimentação metanol/água e espessura da membrana. Os resultados obtidos mostram que o rendimento em hidrogênio é superior com o reator de membrana quando comparado com o obtido em reator convencional de leito fixo.

ABSTRACT

The methanol steam reforming to produce a mixture of H₂ and CO₂ in a membrane reactor was modeled mathematically to compare the yield for hydrogen conversion in this reactor with that in a conventional fixed-bed reactor. The permeation mechanism of the palladium membrane is configurational and diffusive. The variables studied include: reaction temperature, pressure in the reaction zone, ratio of feed methanol/water and membrane thickness. The results show that the membrane reactor presents a higher hydrogen yield than the conventional fixed-bed reactor.

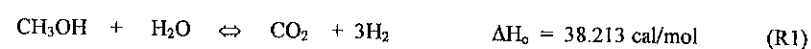
INTRODUÇÃO

O processo de reforma a vapor de metanol consiste na reação de metanol com vapor d'água, em presença de catalisador de CuO-ZnO suportado em alumina, produzindo uma mistura de H₂, CO e CO₂. A temperatura do processo está entre 250°C e 350°C e a pressão um pouco acima da atmosférica. Metanol, como reagente em processos de reforma a vapor, quando comparado ao metano, tem a vantagem de requerer uma menor razão molar de alimentação água/carbono, temperaturas relativamente baixas e produção de hidrogênio de alta pureza, devido a baixa quantidade de enxofre presente no metanol (< 5 ppm)¹.

¹ Departamento de Físico-Química, IQSC, USP

² Departamento de Engenharia Química - UFSCar

A principal reação envolvida na reforma do metanol é :



O equilíbrio termodinâmico limita a reação de reforma, mas a utilização de um reator de membrana possibilita aumentar o grau de conversão do processo. Em função da contínua retirada de hidrogênio através da membrana, ocorre o deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos, resultando num aumento da conversão. Este reator 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. Baseado neste conceito, reatores incorporados com uma membrana de separação^{2,3,4,5}, especialmente com uma membrana seletiva para separação de hidrogênio, têm sido propostos e estudados.

O reator de membrana tem uma configuração simples, que consiste de um tubo com entrada e saída para o gás de arraste (normalmente nitrogênio). Um tubo poroso, cerâmico, metálico ou composto (metal/cerâmica) é posicionado no interior deste tubo externo, contendo o catalisador. A mistura de metanol e vapor é continuamente alimentada à zona catalítica. A reação ocorre ao longo do comprimento do reator, e cada componente da mistura pode passar para a zona de permeação em função da membrana empregada. O mecanismo de permeação também é função do tipo de membrana utilizada. As membranas metálicas, normalmente de paládio e suas ligas são extremamente seletivas para separação de hidrogênio. Estas membranas são muito usadas pois apresentam a vantagem de permear o hidrogênio e virtualmente não permear nenhum outro gás, porém são muito caras e de pequena resistência mecânica quando comparadas com as membranas cerâmicas. A membrana metal/cerâmica foi desenvolvida por apresentar alta permeabilidade ao hidrogênio, maior do que a membrana de paládio usual, enquanto a alta seletividade para hidrogênio permanece inalterada.

Alguns trabalhos envolvendo a modelagem do reator de membrana para as reações de reforma a vapor de metano e reações de desidrogenação foram estudados por Itoh (1990)⁶; Shu et al (1994)⁷; Itoh et al (1994)⁸, porém o processo de reforma a vapor de metanol neste reator não está bem estabelecido.

Neste contexto, este trabalho objetiva modelar matematicamente um reator de membrana unidimensional e estacionário, onde ocorre o processo de reforma a vapor de metanol, para a obtenção de hidrogênio, a fim de avaliar e comparar o potencial deste reator com o convencional de leito fixo.

MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos matemáticos são constituídos pelos balanços de massa e energia que representam o processo. As hipóteses aqui adotadas, para ambos os reatores, convencional de leito fixo e de membrana, foram: escoamento unidimensional, estacionário e pseudohomogêneo. A única reação aqui considerada foi a R1.

Para o reator de membrana, o mecanismo de permeação através do filme de paládio é o difusivo configuracional e a taxa de permeação de hidrogênio (Q_H) é escrita de forma análoga à 1ª Lei de Fick⁹. O coeficiente de difusão do hidrogênio no filme foi ajustado a partir de dados da literatura para a faixa de temperatura aqui utilizada⁹.

A equação para a taxa de permeação de hidrogênio através de um filme fino de paládio é:

$$Q_H = \frac{D_H A_m}{l_m} (C_r - C_s) \quad (1)$$

$$A_m = \pi d_m L \quad (2)$$

onde, D_H é o coeficiente de difusão de hidrogênio em m^2/h , A_m é a área da membrana em m^2 , l_m é a espessura da membrana em m, C_r e C_s são as concentrações de hidrogênio nas interfaces de reação e separação, respectivamente em kmol/m^3 , d_m é o diâmetro externo do reator em m, e L é o comprimento do reator em m.

Uma desenho simplificado do reator de membrana pode ser visto na figura 1.

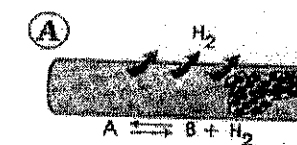


Figura 1: Reator de membrana.

As variáveis estudadas na simulação do comportamento do reator de reforma para os dois modelos de reatores (reator convencional de leito fixo e reator de membrana) incluem: temperatura de reação, pressão na zona de reação, razão molar de alimentação água/metanol e espessura da membrana.

O modelo cinético aqui utilizado (equação (3)) foi baseado no proposto por Amphlett et al¹.

$$R = \frac{1}{P_{\text{total}}} \frac{k_1 \exp\left(\frac{-E_{A_1}}{T}\right) C_{\text{CH}_3\text{OH}} - k_2 \exp\left(\frac{-E_{A_2}}{T}\right) C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}^3}{k_3 \exp\left(\frac{-E_{A_3}}{T}\right) C_{\text{CO}_2} + 1} \quad (3)$$

Modelo do Reator de Leito Fixo

As equações diferenciais dos balanços de massa e energia, utilizadas para simular o comportamento do reator de leito fixo, podem ser representadas por:

$$\text{Balanço de Massa:} \quad \frac{d\left(\frac{C_i}{\rho}\right)}{dz} = -\frac{r_i}{G} \quad (4)$$

$$\text{Balanço de Energia:} \quad Gc_p \frac{dT}{dz} = \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) r_j - \frac{4U}{d_c} (T - T_v) \quad (5)$$

onde, C_i é a concentração do componente i em kmol/m^3 , ρ é a densidade da mistura gasosa em kg/m^3 , z é o comprimento do reator em m , r_i é a taxa de reação para o componente i em $\text{kmol/m}^3/\text{h}$, G é vazão mássica por unidade de área em kg/h/m^2 , C_p é o calor específico em $\text{kcal/kg}^\circ\text{C}$, T é a temperatura da reação em $^\circ\text{C}$, T_w é a temperatura da parede em $^\circ\text{C}$, NR é o número de reações, ΔH é a entalpia da reação em kcal/kmol , r_j é a taxa da reação j em $\text{kmol/m}^3/\text{h}$, d_i é o diâmetro dos tubos em m e U é o coeficiente global de transferência de calor em $\text{kcal/m}^2/\text{h}^\circ\text{C}$. O valor de U é calculado através de correlações da literatura em função do número de Reynolds e do número de Prandtl.

Modelo do Reator de Membrana

Para o reator de membrana as equações diferenciais ordinárias representativas dos balanços de massa e energia, são:

$$\text{Balanço de massa no lado reacional: } \frac{d\left(\frac{C_i}{\rho}\right)}{dz} = -\frac{r_i}{G} - \frac{Q_H}{GV_R} \quad (6)$$

$$\text{Balanço de massa no lado de permeação: } \frac{d\left(\frac{C_i}{\rho}\right)}{dz} = \frac{Q_H}{GV_R} \quad (7)$$

$$\text{Balanço de energia: } Gc_p \frac{dT}{dz} = \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j)r_j - \frac{4U}{d_i}(T - T_w) \quad (8)$$

onde, Q_H é a taxa de permeação de hidrogênio e V_R é o volume do reator.

As equações diferenciais (4) e (6) foram resolvidas para os 4 componentes envolvidos: metanol, água, dióxido de carbono e hidrogênio, enquanto que a equação (7) foi somente para o hidrogênio.

Os conjuntos de equações diferenciais (equações (4) e (5) e equações (6), (7) e (8)) foram resolvidos pelo algoritmo de Runge-Kutta de passo variável.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conjunto de condições padrão utilizado para simular o comportamento do processo de reforma a vapor de metanol para os dois modelos de reatores pode ser visto na tabela 1.

A partir da resolução das equações diferenciais, representativas dos modelos dos reatores de leito fixo e de membrana, obtiveram-se várias curvas de conversão de metanol e de concentração de hidrogênio ao longo do comprimento do reator. A fim de verificar o comportamento do processo frente as variáveis operacionais, adotou-se os valores da tabela 1 como condições padrão e variou-se a temperatura, a pressão, a

espessura da membrana e a razão molar água/metanol, uma de cada vez, dentro da faixa de interesse. Comparações de resultados obtidos para os dois reatores podem ser vistas nas figuras a seguir.

A conversão de metanol foi calculada pela equação:

$$X_{CH_3OH} = 1,0 - \frac{F_{CH_3OH}}{F_{0,CH_3OH}} \quad (9)$$

onde, F é o fluxo molar de metanol em kmol/h e 0 indica a condição inicial.

Tabela 1: Condições padrão de operação e parâmetros usados para simular os reatores

Condição de Operação/ Parâmetro	
Temperatura de alimentação	523 K
Pressão total na zona de reação e de permeação	1,5 atm e 1 atm
Fluxos iniciais: CH ₃ OH	2,0 kmol/h
H ₂ O	2,0 kmol/h
CO ₂	0,0 kmol/h
H ₂	0,0 kmol/h
N ₂	0,10F _{total zona de reação} kmol/h
Comprimento dos tubos	10 m
Número de tubos	100
Razão molar água/metanol	1
Espessura do filme de paládio	1 μm
Diâmetro dos tubos	0,02 m
Difusividade da membrana	4,0 × 10 ⁻⁵ m ² /h

A figura 2 apresenta um perfil de conversão de metanol obtido ao longo do comprimento do reator para as condições da tabela 1 com temperatura de reação de 473K.

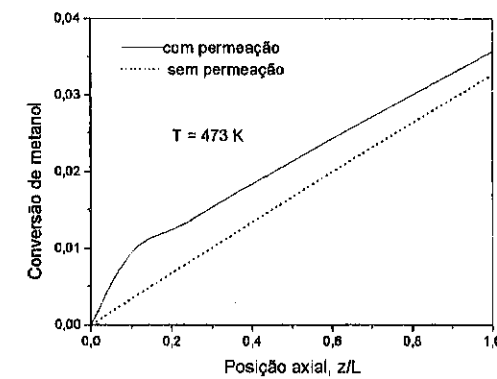


Figura 2. Conversão de metanol vs. posição axial

Pode-se observar que com o reator de membrana a conversão de metanol é superior à obtida com o reator de leito fixo.

O rendimento do processo com o reator de membrana é aumentado, em função da temperatura, em torno de 10 a 20% quando comparado ao obtido com o reator convencional¹⁰. Na figura 2, o reator de membrana apresenta um rendimento superior, da ordem de 10%.

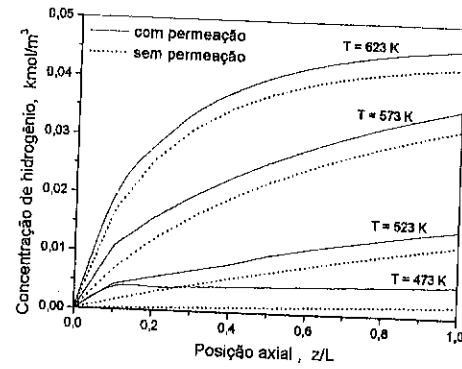


Figura 3. Concentração de hidrogênio vs. posição axial

A figura 3 mostra a concentração de hidrogênio obtida ao longo do comprimento do reator para várias temperaturas de reação.

Observa-se que quanto maior a temperatura, maior é a concentração obtida, ou seja, maior é o rendimento em hidrogênio. Pode-se ver também que, com o reator de leito fixo, as concentrações são sempre inferiores às obtidas com o reator de membrana.

A figura 4 mostra o efeito da pressão na zona de reação sobre a concentração de hidrogênio. Neste caso, a pressão na zona de permeação foi mantida constante e igual a 1 atm, enquanto que a pressão na zona de reação foi variada desde 1,5 atm até 5,0 atm. As demais condições operacionais podem ser vistas na tabela 1.

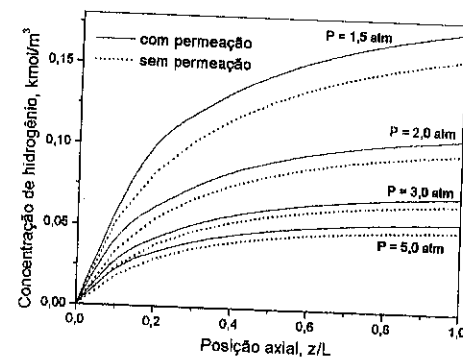


Figura 4. Concentração de hidrogênio vs. posição axial

Aqui observa-se que quanto menor é a pressão na zona de reação maior é o rendimento do processo para ambos os casos. Para reações que ocorrem com expansão volumétrica a diminuição da pressão na zona de reação favorece o deslocamento do equilíbrio químico no sentido dos produtos.

Observa-se também que a eficiência do reator de membrana é maior para valores de pressões de reação mais baixos.

Na figura 5 mostra-se o efeito da espessura da membrana de paládio sobre a concentração de hidrogênio. Quanto menor a espessura do filme maior é o rendimento em hidrogênio devido a menor resistência à transferência de massa.

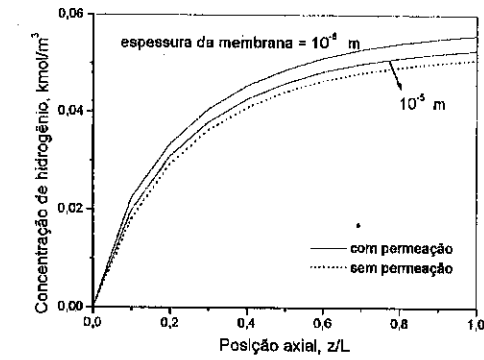


Figura 5. Concentração de hidrogênio vs. posição axial.

Por outro lado, existem limitações mecânicas à construção de filmes finos de paládio contínuos suportados em substratos cerâmicos, o que torna a membrana menos seletiva. Trabalhos experimentais com reatores de membrana relatam espessuras do filme na faixa de 5 a 20 μm ^{11,12}.

A figura 6 apresenta a concentração de hidrogênio ao longo do comprimento do reator para várias razões molares de alimentação água/metanol. Novamente, as demais condições operacionais foram as apresentadas na tabela 1.

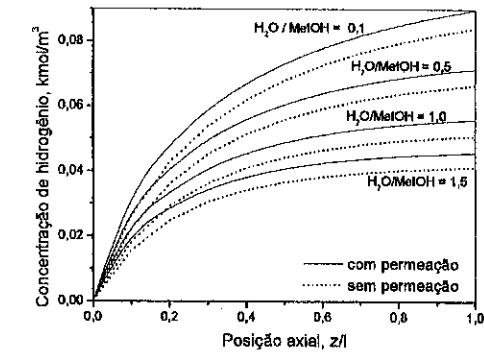


Figura 6. Concentração de hidrogênio vs. posição axial.

Observa-se nesta figura que quanto menor a razão molar água/metanol maior é o rendimento do processo. Neste caso, este efeito é devido ao modelo cinético adotado.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, observou-se que com o reator de membrana sempre obteve-se rendimentos em hidrogênio superiores aos obtidos com reator convencional de leito fixo. O rendimento do processo com o reator de membrana é aumentado em torno de 10 a 20%. Estes resultados demonstram a potencialidade deste reator para processos que apresentem limitações pelo equilíbrio termodinâmico, em particular para o processo catalítico de reforma a vapor de metanol.

AGRADECIMENTOS

H. F. Zanola agradece ao Pibic/CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. F. Mann, e R. D. Weir, - Can. J. Chem. Eng., 1985, 63, 605.
2. A. S. Uemiyama, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, - Applied Catalysis, 1991, 67, 223.
3. E. Kikuchi, S. Uemiyama, T. Matsuda, Studies in Surface Science and Catalysis, by A. Holmen et al (editors), Elsevier, New York, 1991, 61, 509.
4. J. Deng, e J. Wu, Applied Catalysis A: General, 1994, 109, 63.
5. M. Chai, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, Applied Catalysis A: General, 1994, 110, 239.
6. N. Itoh, Studies in Surface Science and Catalysis, by M. Misono, Y. Morooka e S. Kimura, Elsevier, New York, 1990, 54, 268.
7. J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, Applied Catalysis A: General, 1994, 119, 305.
8. N. Itoh, W. Xu, K. Haraya, Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33, 197.
9. F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press Inc., 1967.
10. G. M. Teixeira, e E. M. Assaf, Actas do 16º Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1998, Vol. III, p. 2375.
11. N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, e P. A. Grandjean, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 973.
12. J. P. Collins, e J. D. Way, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 3006.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Efeito do processo de obtenção de silício na produção de dimetildiclorosilano.

- João Guilherme Rocha Poço¹
- João Batista Ferreira Neto²
- Maria Inês Ré¹
- Daniel Rodrigues²
- Wagner Aldeia¹
- Paulo de Freitas Nogueira²

RESUMO

No presente trabalho foram estudados o efeito das variáveis de processamento do refino, atomização, lingotamento e composição química do silício sobre seu desempenho na reação de obtenção de dimetildiclorosilano pelo processo Rochow, catalisada por cobre e promotores. Foi observado que a reatividade depende do teor de alumínio contido no silício, da espessura do lingote, do tamanho da partícula atomizada e da moagem.

ABSTRACT

This work presents some results from a study of the effects of silicon processing variables, such as refining, atomization, casting and chemical composition on its behavior in the production of dichlorodimethylsilane in the Rochow direct process catalyzed by copper and promoters. It was observed that the reactivity depends on the aluminum content, cast dimension, and the atomized particle size of silicon.

INTRODUÇÃO

O silício grau químico (SiGQ) é obtido a partir do refino do silício grau metalúrgico (SiGM) e é utilizado principalmente como matéria-prima na produção de metilclorosilanos (MCS) pelo processo direto ou Rochow⁽¹⁾. Estes por sua vez são matérias-primas para a indústria de silicones, cuja aplicação tem crescido nos últimos anos. Em 1995, cerca de 42% do silício consumido mundialmente foi destinado à indústria química⁽²⁾ sendo o Brasil um dos maiores produtores⁽³⁾.

A formação dos metilclorosilanos ocorre pela reação entre o silício - granulometria de 50 a 150 µm - e cloreto de metila em reator de leito fluidizado. A reação se processa em temperaturas próximas de 320°C e pressão de 3 atm⁽⁴⁾, empregando cobre, ou compostos de cobre, como catalisador da reação, e promotores tais como compostos de zinco e de estanho. A influência do tipo de catalisador e da qualidade do silício na eficiência da reação, bem como os mecanismos envolvidos na formação dos metilclorosilanos vem sendo objeto de inúmeros estudos científicos nestes últimos anos⁽⁴⁻²²⁾.

¹ Divisão de Química, IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

² Divisão de Metalurgia, IPT

Formam-se diversos metilclorosilanos, destacando-se, pelas quantidades geradas, o dimetildiclorosilano (DI), $[(CH_3)_2SiCl_2]$, e o metiltriclorosilano (TRI), $[(CH_3)SiCl_3]$. O primeiro é utilizado na fabricação de silicones. A presença do metiltriclorosilano na composição do produto é indesejável devido à sua difícil separação. Quando presente em níveis relativamente elevados no processo de obtenção de silicones, o metiltriclorosilano irá provocar ramificações nas cadeias do polímero, resultando num produto de qualidade inferior àquela desejada⁽⁰⁵⁾.

A eficiência do silício no reator é usualmente medida por dois parâmetros: reatividade e seletividade. A reatividade é definida como a quantidade de metilclorosilanos formados por unidade de massa de silício por unidade de tempo, enquanto a seletividade é definida pela relação molar TRI/DI. Desta forma, elevados valores de reatividade, normalmente superiores a $110 \text{ gMCS}/(\text{kgSi}\cdot\text{h})$ e reduzidos valores de seletividade, inferiores a 0,10, são desejados industrialmente.

Tem-se verificado que a estrutura e a composição química do silício podem afetar significativamente a reatividade e a seletividade desta reação^(06,07). A forma de obtenção do silício tem efeito nas características microestruturais relacionadas com a distribuição, tamanho, morfologia e composição dos intermetálicos formados durante a solidificação do silício. Tais intermetálicos quando expostos pela moagem do produto contribuem na atividade catalítica e no mecanismo de ativação⁽⁰⁸⁾. Além disso, a seleção adequada da composição dos catalisadores influencia a formação dos centros ativos na superfície do silício e, portanto, o tempo de indução (ativação) da reação^(09,10,11,12,13).

O objetivo do presente trabalho é descrever o efeito das variáveis de processo durante a fabricação do silício nas reações de síntese de metilclorosilanos utilizando-se, para tanto, uma mistura catalítica padronizada de CuCl , ZnO e SnO_2 , e além disso, apresentar um estudo qualitativo das interações que ocorrem entre o catalisador e a superfície do silício. Outrossim faz parte dos objetivos, descrever com detalhes o procedimento experimental de laboratório e os cálculos empregados na avaliação das amostras de silício.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um lote comercial de silício grau metalúrgico foi refinado de modo a variar a composição do teor de alumínio, mantendo-se a composição de cálcio e ferro constantes e em valores mínimos⁽¹⁴⁾. As partidas de silício refinado desta forma foram lingotadas em moldes com três espessuras diferentes (10, 20 e 40 mm) e para cada espessura os moldes eram constituídos por três materiais diferentes (cobre, ferro e refratário) para remover calor em velocidades diferentes. Por outro lado, também foram obtidas amostras atomizadas sob gás inerte, variando-se além do teor de alumínio, o tamanho das partículas obtidas. Descrições mais detalhadas desses procedimentos foram publicadas anteriormente^(15,16,17,18).

Foi montado o processo cujo fluxograma está representado na Figura 1. Este consiste de um reator de leito fluidizado provido de aquecimento externo por meio de um forno elétrico; um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo de massa; um sistema de condensadores de produtos e um cromatógrafo a gás operando em linha para análise dos produtos do processo.

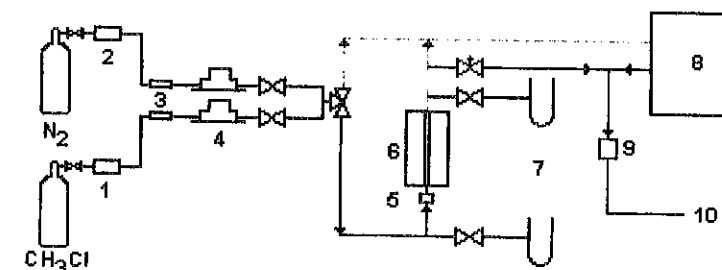


Figura 1 – Fluxograma do processo de avaliação da reatividade do silício.

Legenda:

- 1 – Filtro de carvão ativado
- 2 – Filtro removedor de oxigênio
- 3 – Filtro removedor de umidade
- 4 – Controladores de fluxo mássico
- 5 – Vibrador do reator
- 6 – Forno e reator
- 7 – Manômetros
- 8 – Cromatógrafo
- 9 – Resfriador/condensador/separador
- 10 – Exaustão dos gases

A concepção do reator é simples, tratando-se de um tubo de vidro provido de uma placa de porosidade controlada, diferente daqueles utilizados em estudos apresentados na literatura^(08,10,11,13,19). O reator usado no presente estudo tem um vibrador, que está acoplado a dois temporizadores programados para tempos de atuação diferentes (Tabela 1). A ligação dos mesmos é feita de forma que um ciclo não interfira no outro.

	Tempo de espera (s)	Tempo ligado (s)
Temporizador 1	189	2,5
Temporizador 2	15	0,3

Tabela 1 – Tempos de atuação do vibrador.

A função desse vibrador ligado de forma intermitente é o de realizar uma homogeneização constante do leito. Durante o tempo em que o temporizador 1 está ligado, o fluxo de gás é fechado para que sejam desfeitos eventuais caminhos preferenciais no leito fluidizado.

As porções central e periférica dos lingotes foram separadas e o restante do silício submetido a moagem e classificação via úmida para a faixa granulométrica de 70 a 325 mesh. O material atomizado foi classificado para a faixa 70 a 325 mesh, 30 a 70 mesh e maior que 30 mesh. Estas duas últimas frações foram moídas e classificadas dentro da faixa 70-325 mesh. O material é seco em 50°C em estufa com circulação de ar por 16h.

Para cada amostra, 12,5g de silício foram colocadas em um evaporador rotativo, com frasco de 250 mL, juntamente com 50 mL de hexano P.A., e a mistura de catalisador e promotores, com a seguinte composição: 1,0 g de CuCl , 0,075g de ZnO e 0,0015g de SnO_2 . O hexano era removido por evaporação na sua temperatura de

ebulição, a pressão ambiente, com o auxílio de uma corrente de nitrogênio ultra puro (99,999%).

A mistura reagente era então colocada no reator, que já estava dentro do forno, com um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, enquanto este conjunto era acoplado ao restante do processo. As linhas que levam o gás até o cromatógrafo e ao condensador foram aquecidas a 150°C, visando manter os produtos da reação em estado de vapor. Ainda sob fluxo de nitrogênio de 2 mL/min, e vibração constante, o reator foi aquecido até a temperatura de 200°C, sendo então o fluxo de gás trocado para cloreto de metila (99,9%) com vazão de 267 mL/min, suficiente para manter o leito fluidizado para a maioria das amostras de silício. A partir de então uma amostra do vapor era injetada aproximadamente a cada 25 minutos.

O cromatógrafo operava com detetor de condutividade térmica (TCD) e coluna de 4m x 1/8" empacotada com OV-210 suportado em Cromossorb P AWDMS 80-100 mesh, com fluxo de hélio mantido a 30mL/min⁽²⁰⁾. O forno do cromatógrafo foi programado para ser mantido a 70°C por 7 min, com posterior aquecimento de 20°C/min até 160°C. Desta forma eram analisados o cloreto de metila não reagido, o dimetildiclorosilano, o metiltriclorosilano e o trimetildiclorosilano⁽²⁰⁾.

O teor de cada componente foi calculado usando-se a equação (1) que utiliza os fatores de resposta térmica relativa (f_{RTR}) empregados e apresentados na Tabela 2. Devido a alguns problemas com variação da sensibilidade do cromatógrafo na integração do pico do cloreto de metila, o fator do cloreto de metila foi ajustado em alguns ensaios para permitir o fechamento do balanço material de silício residual. Assim o fator do cloreto de metila na prática flutuou entre 0,50 e 0,70, com média 0,60.

Substância	F_{RTR}
Cloreto de metila	0,60
Dimetildiclorosilano	1,00
Metiltriclorosilano	0,90
Trimetildiclorosilano	1,06

Tabela 2 - Fatores de resposta térmica relativa.

$$m_i(\%) = \frac{Area_i \cdot f_{RTR_i}}{\sum_j Area_j \cdot f_{RTR_j}} \cdot 100 \quad (1)$$

A partir das porcentagens em massa, a conversão, necessária ao cálculo da velocidade da reação, pode ser calculada pela equação (02).

$$X_{MeCl} = \frac{(\sum_{silanos} m_i(\%) \cdot E_i \cdot \frac{Mol_{MeCl}}{Mol_i})}{(\sum_{silanos} m_i(\%) \cdot E_i \cdot \frac{Mol_{MeCl}}{Mol_i}) + m_{MeCl}(\%)} \quad (2)$$

onde: $X_{MeCl}(\%)$ é a conversão do cloreto de metila, $m_i(\%)$ é a porcentagem em massa do componente i, Mol_i é o peso molecular da substância i e E_i é um fator estequiométrico.

A velocidade de conversão específica do cloreto de metila pode ser encontrada pela expressão da equação (03).

$$R_{MeCl} = \frac{P \cdot Q_{MeCl} \cdot Mol_{MeCl} \cdot X_{MeCl}}{R_{gás} \cdot T \cdot m_{Si}} \quad (3)$$

onde: P é a pressão ambiente (atm), Q é a vazão de entrada de cloreto de metila (L/h), T é a temperatura ambiente (K), $R_{gás}$ é a constante universal dos gases, m_{Si} é a massa de silício alimentada ao ensaio (g).

A reatividade do silício ($g_{silanos} \cdot h^{-1} \cdot g_{Si}^{-1}$), expressa em silanos pode ser representada apenas pelo teor de dimetildiclorosilano (DMDCS), como adotado frequentemente na literatura^(08,13) e, dada pela expressão (04):

$$R_{silanos} = R_{MeCl} \cdot \frac{Mol_{DMDCS}}{2 \cdot Mol_{MeCl}} \quad (4)$$

A massa de silício, m_{Si} foi calculada pela equação (5), empregando-se a solução aproximada dada pela expressão (6).

$$\frac{dm_{Si}}{dt} = \frac{dm_{DMDCS}}{dt} \cdot \frac{Mol_{Si}}{Mol_{DMDCS}} \quad (5)$$

$$m_{Si12} = m_{Si11} - \frac{(R_{DMDCS1} + R_{DMDCS11}) \cdot \Delta t \cdot Mol_{Si}}{2 \cdot Mol_{DMDCS}} \cdot m_{Si1} \quad (6)$$

onde: $\Delta t = t_2 - t_1$, intervalo de tempo entre as análises cromatográficas.

A seletividade (TRI/DI) é definida como a relação molar entre metiltriclorosilano e dimetildiclorosilano conforme a expressão (7):

$$TRI / DI = \frac{\%m_{TRI} \cdot Mol_{DI}}{\%m_{DI} \cdot Mol_{TRI}} \quad (7)$$

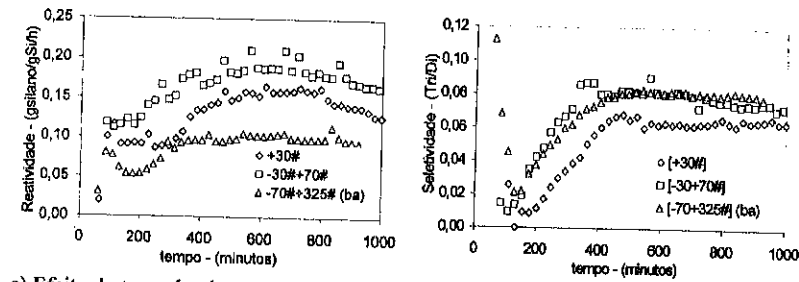
RESULTADOS

As análises químicas das amostras de silício refinadas encontra-se na Tabela 3.

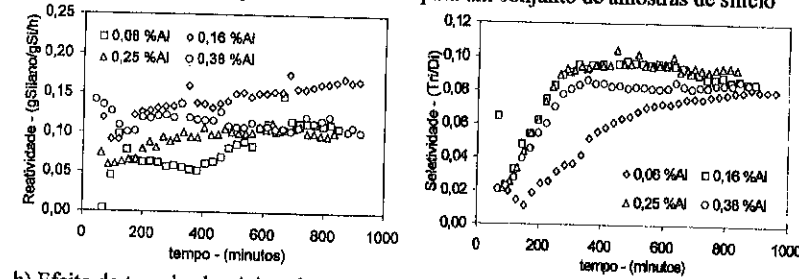
Partida	Teor de Al(%)	Teor de Fe(%)	Teor de Ca(%)
Lingotes - série 3	0,08	0,50	<0,01
Lingotes - série 4	0,18	0,11	<0,01
Lingotes - série 6	0,09	0,24	0,014
Lingotes - série 7	0,13	0,30	0,023
Lingotes - série 8	0,24	0,27	0,023
Lingotes - série 9	0,32	0,74	0,004
Mistura de atomizados	0,09	0,28	0,077
Atomizado H52	0,08	0,11	0,020
Atomizado H53	0,16	0,13	0,018
Atomizado H50	0,25	0,28	0,016
Atomizado H54	0,38	0,30	0,031

Tabela 3 - Composição química das elementos preponderantes como impurezas.

Primeiramente observa-se que, durante o refino os teores de cálcio e ferro não se mantiveram constantes, o que não nos permite isolar com perfeição o efeito do teor de alumínio.



a) Efeito do tamanho da partícula atomizada para um conjunto de amostras de silício



b) Efeito do teor de alumínio sobre a reatividade e seletividade em amostras atomizadas

Figura 2 – Resultados para amostras atomizadas.

A Figura 2a apresenta o efeito da moagem e do tamanho de partícula sobre a reatividade e seletividade do silício obtido por atomização. Quanto às amostras moídas a partir das partículas atomizadas e classificadas nas faixas maior que 30 mesh (+30#) e 30 a 70 mesh (-30+70#), observa-se que a reatividade foi maior para esta última que era composta de partículas menores. Um resultado similar já havia sido observado anteriormente em outro estudo⁽²¹⁾. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser atribuída ao menor tamanho dos cristais (grãos) obtido com maior velocidade de resfriamento. Por outro lado, obteve-se menor seletividade TRI/DI (equação 7) para a amostra moída a partir das partículas maiores. Isto deve-se provavelmente à melhor formação dos cristais nas partículas maiores, pois elas resfriam mais lentamente que as menores. Como a reação sofre forte influência da estrutura cristalina, a seletividade seria favorecida pela melhor definição dos planos de cristalização ou pelo menor número de defeitos nos cristais⁽²³⁾. Quanto às partículas não moídas (bruto de atomização - ba) e peneiradas diretamente na faixa de 70-325 mesh (-70-325#-ba) estas apresentam atividade menor, o que pode ser devido à ausência quase total de compostos intermetálicos expostos na superfície das partículas atomizadas⁽¹⁸⁾. Os compostos intermetálicos situam-se no contorno dos cristais (grãos) que constituem a partícula, sendo expostos somente durante a moagem^(06,08). Este fato está ilustrado na Figura 3, que foi obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 2b apresenta o efeito do teor de alumínio contido no silício de amostras obtidas por atomização e classificadas para a faixa de 50 a 200µm sobre a reatividade e

seletividade da reação de síntese. Verifica-se que a atividade é máxima para teores de alumínio em torno de 0,16. A seletividade é maior na presença de menores teores de alumínio. Efeitos similares também foram observados nas amostras lingotadas. Embora o efeito do alumínio seja considerado primeiramente como estando relacionado à sua presença nos intermetálicos, observou-se pela análise da Figura 4 que o $AlCl_3$, formado pelo ataque reação entre cloreto de metila e o alumínio contido nos intermetálicos, deposita-se na superfície do silício e provavelmente reage com a camada de óxido de silício facilitando a formação da fase ativa (Figura 4). Isso também foi apontado em um estudo citado⁽⁰⁸⁾. Embora isso explique o aumento da reatividade, o papel do alumínio na diminuição da seletividade ainda necessita ser melhor compreendido. O efeito do cálcio e do ferro não puderam ser determinados.

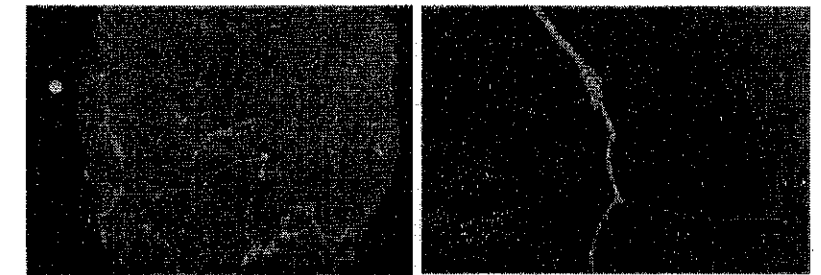


Figura 3 - Intermetálicos presentes em partículas atomizadas de silício.

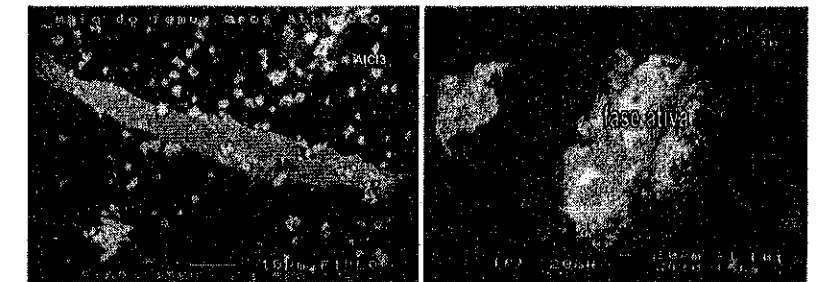


Figura 4 – O ataque do $AlCl_3$ favorece a formação da fase ativa Cu_3Si .

A Figura 5, apresenta o efeito da espessura do lingote na reatividade do silício. Nota-se que uma maior atividade foi obtida com silício cristalizado em lingotes de maior espessura. Isso indica a presença de uma velocidade ótima de resfriamento na qual são favorecidos a formação do menor tamanho de cristal com a maior perfeição estrutural. Um índice estrutural (IE), que relaciona a presença de intermetálicos no contorno e no interior dos grãos de silício⁽²¹⁾, também aumentou com o aumento da espessura do molde. Segundo a literatura⁽¹⁵⁾, o índice de estrutura tem uma correlação importante com o tamanho do grão e com os parâmetros reacionais de reatividade e seletividade.

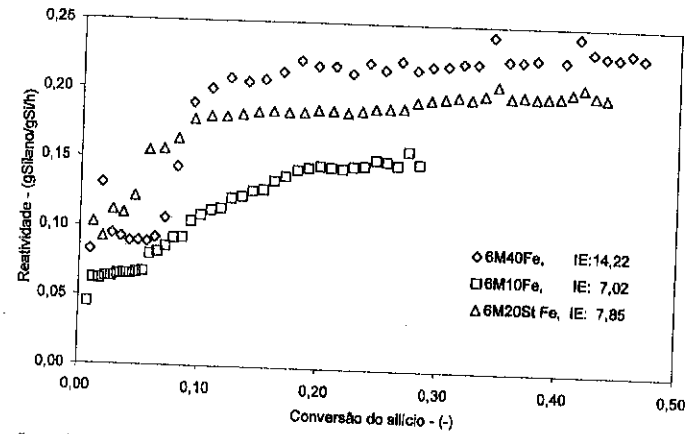


Figura 5 - Efeito da espessura do lingote ($\square = 10$ mm, $\Delta = 20$ mm e $\circ = 40$ mm) sobre a reatividade do silício

CONCLUSÕES

Conclui-se que as características induzidas no silício pelos processos metalúrgicos descritos têm efeito sobre a reação de obtenção de dimetildiclorosilano.

O teor de alumínio, tem efeito tanto sobre a atividade quanto sobre a seletividade da reação. Atribui-se o efeito sobre a atividade devido à sua presença nos compostos intermetálicos, onde deve se iniciar o processo de vaporização da partícula de silício pela reação do catalisador (cobre) com o silício e também a reação do $AlCl_3$ com a camada de SiO_2 presente na superfície do silício, formando novos pontos onde é possível a formação da fase ativa Cu_3Si . Esse fato encontra-se de acordo com estudo anterior⁽²⁸⁾.

A velocidade de resfriamento tem efeito sobre o tamanho médio dos grãos (cristais) e sobre o índice de estrutura (IE). Esses se correlacionam com a reatividade e seletividade exibindo uma faixa ótima de valores, o que pode estar relacionado com a forma que os planos cristalinos são expostos pela moagem.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o aluno de Eng^a. Química *Marcelo Aparecido Mendonça* pela execução dos ensaios de atividade do silício, ao Prof. Dr. *Reinaldo Giudici* do LSCP/EPUSP pelas profficas discussões e a FINEP pelo financiamento do projeto junto ao IPT.

REFERÊNCIAS

- 01 ROCHOW, E.G. "The direct process of organosilicon compound"; Contribution from the research laboratory of GE Co., 1945.
- 02 LINDE, J.P. *Silicon metal: na era of growth and prosperity?* In: Proceedings of silicon for the chemical industry III, Sandefjord, Norway, June 18-20, 1996.
- 03 ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR METALÚRGICO 1991/1995 - Ferro-ligas e metais não-ferrosos. Secretaria de Minas e Metalurgia do Min. de Minas e Energia.

- 04 MARTINS, A. J. Contribuição ao estabelecimento de critérios de qualidade para avaliação do silício metálico de grau químico. Dissertação de mestrado. Depto de Enga. Metalúrgica da UFMG. Dez/1993.
- 05 YILMAZ, S., FLOQUET, N., FALCONER, J. L., Influence of catalyst and oxide thickness during dimethyldichlorosilane formation on Si(100), in: Silicon for the Chemical Industry II, Norway, 1994, p. 137-146.
- 06 RONG, H.M. Quality criteria for silicon used for organo silicon industry. Metallwissenschaft 42, Jahrgang, Heft 7, Juli 1988, p681-684.
- 07 HOLM, R. et al., Electric Furnace Conference, 44. 1986, Dallas, p205-213.
- 08 SØRHEIM, H., Ph.D. thesis. The Influence of intermetallic phases on the production of methylchlorosilanes, Institute of Inorganic Chemistry, The Norwegian Institute of Technology, Norway, 1994, 96p.
- 09 GENTLE, T. M. and OWEN, M. J., *J. Catal.*, 103, 232-235, 1987.
- 10 BANHOLZER, W. F., LEWIS, N.; WARD, W., *J. Catal.*, 101, 405-415, 1986.
- 11 BANHOLZER, W. F. and BURRELL, M. C., *J. Catal.*, 114, 259-270, 1988.
- 12 SHARMA, A. K. and GUPTA, S. K. Surface characterization of copper-silicon catalysts, *J. Catal.*, 93, 68-74, 1985.
- 13 RONG, H. M., Ph.D. thesis. Silicon for the direct process to methylchlorosilanes; Institute of Inorganica Chemistry, The Norwegian Institute of Technology, Norway, 1993, 201p
- 14 FERREIRA NETO, J.B. et al. Aplicação de modelo de refino de silício com escórias sintéticas, 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, São Paulo, Outubro/1997.
- 15 RODRIGUES, D. et al. Chemical grade silicon particles produced by atomization. In: Proceedings of 1st International Latin American Conference on Powder Technology, November, 10-12, 1997, Águas de Lindóia - SP, Brazil.
- 16 FERREIRA NETO, J.B. et al.:Refining and characterization of silicon for the chemical industry. *SILICON FOR THE CHEMICAL INDUSTRY IV CONFERENCE*, Jun/98, Geiranger, Norway.
- 17 KASHIWABA, J.J. et al. "Caracterização Microestrutural de silício grau químico. In: Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, São Paulo, Outubro/1997.
- 18 FERREIRA NETO, J.B. et al. Desenvolvimento de processo de obtenção de silício grau químico (SiGQ) com graus de reatividade e de seletividade controlados. *Relatórios Técnicos do IPT 34239/96, 34933/97, 36051/97 e 38724/99.* (Projeto PADCT convênio 54.95.0683.00).
- 19 WARD, W.J. et al. *J. Catal.* 100,240-249, 1986.
- 20 HAWKINS, L.G. In: LEWIS, K.M., RETHWISH, D.G. *Catalyzed direct reactions of silicon.* Elsevier S.P. New York, 1993.p189-205
- 21 PACHALY, B. Process Development in the MCS-Production: For example Water granulated silicon metal. Silicon for the Chem. Ind. II. Norway, 8-10 June 1994. p55.
- 22 FERREIRA NETO, J.B. et al. 54º Congresso Anual da ABM. Efeito da taxa de resfriamento e do teor de alumínio em silício grau químico. 25-29 de julho/1999. São Paulo.
- 23 NYVLT, JAROSLAV. Comunicação pessoal.. 1997.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Síntese do Diisopropil Éter sobre Catalisadores Ácidos

- Luiz Eduardo Pizarro Borges¹
- Hemiryan Mayckhe de Oliveira¹
- José Luiz Fontes Monteiro²
- Ayr Manoel Portinho Bentes Jr.²

RESUMO

Os principais aditivos oxigenados para a gasolina são produzidos a partir de uma olefina de baixo peso molecular e de um álcool, sendo o álcool a fonte do oxigênio da molécula do aditivo. O diisopropil éter (DIPE) é um aditivo oxigenado com excelentes propriedades carburantes que pode ser obtido a partir do propeno utilizando-se a água como fonte de oxigênio. A resina ácida Amberlyst 35, catalisador utilizado tradicionalmente na produção dos outros aditivos, apresenta uma boa atividade e boa uma seletividade para a reação de formação de DIPE. As zeólitas ácidas testadas (ZSM5, Mordenita e Beta) apresentaram uma menor atividade nas condições de teste, mas acredita-se que estes materiais possam constituir uma alternativa interessante quando se empregar temperaturas de reação mais elevadas.

ABSTRACT

The main oxygenated additives for gasoline are produced from an olefin of low molecular weight and an alcohol, the alcohol being the source of the oxygen in the additive molecule. Diisopropyl ether (DIPE) is an oxygenated additive with excellent properties that can be produced from propene using water as oxygen source. The acid resin Amberlyst 35, the catalyst traditionally used in the production of other additives, presents a good activity and a good selectivity for the reaction of DIPE formation. The tested acid zeolites (ZSM5, Mordenite and Beta) had presented less activity in the test conditions, but these materials can constitute an interesting alternative when higher temperatures of reaction are used.

INTRODUÇÃO

As atuais legislações ambientais da maioria dos países impõem um teor mínimo de oxigênio na gasolina. A adição de um éter ou de um álcool foi a solução adotada pelas refinarias para garantir este teor mínimo de oxigênio.

Com os atuais níveis de preço do petróleo, o uso direto de um álcool não é viável comercialmente. Assim, os principais aditivos oxigenados são éteres como o metil t-butil éter (MTBE) e o etil t-butil éter (ETBE). Estes aditivos são obtidos a partir da reação de uma olefina com um álcool.

¹ Departamento de Engenharia Química - IME

² Nucat - Programa de Engenharia Química - COPPE - UFRJ

Um grande inconveniente na produção destes aditivos é a dependência das refinarias ao suprimento externo de álcool. Em poucos anos as unidades de MTBE passaram a representar uma parte importante do consumo mundial de metano.

O uso do diisopropil éter (DIPE), produzido diretamente a partir de propeno e água, aparece então como uma alternativa interessante. Elimina-se a necessidade da compra externa de um álcool e utiliza-se unicamente o propeno, olefina presente em quantidades importantes na fração leve das unidades de craqueamento catalítico (FCC). Este propeno é hoje incorporado ao *pool* de gasolina via outros processos (alquilação com isobutano e oligomerização) ou vendido como matéria-prima para a indústria petroquímica. Estudos preliminares indicam que a produção de DIPE não é economicamente competitiva frente à recuperação do propeno para uso petroquímico, mas é vantajosa quando comparado com outras alternativas de aproveitamento do propeno para fins automotivos^{8,9}.

A química do processo pode ser descrita pela seqüência de reações mostradas abaixo.



O propeno é primeiramente hidratado para formar o álcool isopropílico (IPA); o IPA intermediário reage com o propeno (ou com ele mesmo) para gerar o DIPE. As reações de hidratação e de eterificação são exotérmicas e limitadas pelo equilíbrio. As principais reações paralelas que levam à formação de subprodutos são a oligomerização do propeno a olefinas C₆ e C₉ e a subsequente hidratação destas olefinas aos álcoois correspondentes. A oligomerização é uma reação irreversível que produz uma gasolina não oxigenada de baixo índice de octanas e contribui para a desativação do catalisador.

O DIPE não é produzido em escala industrial. A Mobil e a UOP oferecem processos de produção de DIPE em uma etapa utilizando zeólita (ou resina de troca iônica) como catalisador^{1, 2, 3, 8, 9, 10}. Segundo as patentes, as zeólitas mais apropriadas para síntese do DIPE seriam ZSM-5, Y, Beta e MCM-22. A temperatura de reação é da ordem de 400-500 K e a pressão de 70-100 bar.

A UOP propõe uma abordagem diferente num processo em duas etapas¹⁰. Propeno reage com IPA num primeiro reator para produzir DIPE. Parte do efluente é enviado para a seção de separação/purificação do produto, enquanto que o restante alimenta um segundo reator onde o DIPE reage com um excesso de água para produzir IPA que é então reciclado para o primeiro reator. A vantagem de produzir IPA pela hidratação do DIPE é que esta é uma reação mais fácil de ser conduzida (condições de processo menos severas, menor custo) que a hidratação do propeno.

O objetivo do trabalho é comparar o desempenho de catalisadores ácidos comerciais nas reações de formação de DIPE. Assim, quatro catalisadores comerciais foram testados para as reações 1 e 2.

EXPERIMENTAL

Materiais

A tabela abaixo indica a especificação e a origem dos catalisadores utilizados.

Tabela 1 – Catalisadores comerciais

Tipo	Produto	Fabricante
Resina de troca iônica ácida	Amberlyst 35	Rohm & Haas
ZSM5	CBV8020	PQ Corporation
Beta	CP-806B-25	PQ Corporation
Mordenita	CP-511-13	PQ Corporation

O IPA e DIPE utilizados tinham grau de pureza PA, o propeno tinha pureza de 99% em peso e a água utilizada era destilada.

Aparelhagem

A maior parte dos testes foi realizada num reator batelada de aço inox 316 de 50 ml de volume. O reator é equipado com uma entrada de gás e uma entrada de líquido, manômetro e termopar. A agitação e o aquecimento são obtidos com uma placa de aquecimento dotada de agitação magnética. Para melhor eficiência de troca térmica, o reator é imerso num banho de óleo de silicone. Este reator apresenta a limitação de só poder trabalhar até 393 K em função da resistência térmica da junta de vedação.

Um segundo reator de 300 ml dotado de uma junta de teflon suportando até 573 K foi utilizado em um teste a mais alta temperatura (teste 18).

Após o carregamento com catalisador e reagentes líquidos (volume total igual a 20 ml ou 50 ml em função do reator), o reator era fechado. Adicionava-se então o propeno, se fosse o caso; o reator era imerso no banho de óleo de silicone e a agitação e o aquecimento acionados. Terminado o teste, o reator era imerso num banho de gelo. Após despressurização, o reator era aberto e a amostra líquida coletada.

O tempo zero do teste foi definido como o momento em que a temperatura no interior do reator atingisse a temperatura programada para o teste.

A pressão final do reator, após resfriamento no banho de gelo, foi usada para estimar a quantidade final de propeno – assumindo que nesta temperatura a fase gás é constituída essencialmente por propeno.

Análise de reagentes e produtos

Em função da natureza e/ou peso molecular distintos, os produtos podem ser separados com relativa facilidade por cromatografia gasosa.

As amostras foram injetadas manualmente com auxílio de uma seringa. A aparelhagem e condições usadas são: cromatógrafo Varian modelo 3700, coluna capilar Carbowax 20M, 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, detetor FID, temperatura do forno constante igual a 313 K e pressão da coluna de 10 psi.

A análise da água era feita separadamente num cromatógrafo Chrompack modelo CP9001, coluna KCl/alumina, 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro, detetor de condutividade térmica, temperatura constante igual a 313 K.

As áreas superficiais foram determinadas por adsorção de N₂ em um equipamento ASAP 2000 da Micrometrics.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o desempenho dos diversos catalisadores, escolheu-se como sistema de referência a resina de troca iônica comercial *Amberlyst 35* (Rohm & Haas), catalisador usado nas unidades industriais de MTBE. A tabela 2 resume algumas características dos catalisadores estudados.

Tabela 2 – Características dos catalisadores

Catalisador	Área BET (m ² /g)	SAR	Acidez (meq/l)
Amberlyst 35	44* / 48	-	1,9*
H-ZSM5	425* / 412	80* / 81,8	-
H-Beta	638	-	-
H-Mor	451	-	-

* dados do fabricante

O processo foi estudado de três maneiras: produção do IPA por hidratação direta do propeno (reação 1), produção do DIPE por adição de IPA e propeno (reação 2) e produção do DIPE por desidratação do IPA (combinação das reações 1 e 2). Os resultados estão resumidos na tabela 3.

Constatou-se que a evolução do sistema é relativamente lenta e que para se obter maiores conversões é necessário usar tempos de residência elevados e/ou quantidades importantes de catalisador. Esta observação está de acordo com a literatura de patentes que indicam uma velocidade espacial ótima baseada no propeno de 0,1 a 0,5 h⁻¹. Calculando-se uma pseudo velocidade espacial a partir da massa de propeno (ou IPA) dividida pelo tempo de reação e pela massa de catalisador, os testes foram realizados com valores superiores a 1 h⁻¹.

Esperava-se observar maiores diferenças entre os resultados dos testes 2, 3 e 4 (1, 2 e 3 gramas de resina, respectivamente). Este fato poderia ser consequência da má qualidade da agitação magnética, uma vez que a resina é mais densa que o IPA. Nos testes 5 e 6 (também com 3 gramas de resina), mesmo com temperatura e tempo de residência mais elevados, não se obteve rendimentos superiores. Testes com um becher de diâmetro semelhante ao diâmetro do reator mostraram que efetivamente uma parte da resina não era suspensa adequadamente pelo agitador magnético. Somente com 4 g de resina, 393 K e 3 horas (teste 7) foi possível se obter um rendimento em DIPE mais elevado, de 13,5%.

Nos testes de reação entre propeno e água (testes 9, 10 e 11) observou-se uma pequena conversão em IPA mas não se observou a formação de DIPE e isso mesmo para uma razão de alimentação H₂O/propeno de 2:1. A não formação de DIPE se

Tabela 3 - Resultados experimentais

Teste	Catalisador	M _{cat} (g)	Reagentes ⁽¹⁾	T (K)	P (bar)	t (min)	Rendimentos
1	A 35	1	IPA	373	7	120	Propeno = 1,1 %, DIPE = 1,3 %
2	A 35	1	IPA	383	8-9	120	Propeno = 5 %, DIPE = 8 %
3	A 35	2	IPA	383	8-9	120	Propeno = 5,5 %, DIPE = 9,2 %
4	A 35	3	IPA	383	10	120	Propeno = 5,4 %, DIPE = 9,8 %
5	A 35	3	IPA	393	10	120	Propeno = 6 %, DIPE = 9 %
6	A 35	3	IPA	393	10	180	Propeno = 6,2 %, DIPE = 9,6 %
7	A-35	4	IPA	393	9-10	180	Propeno = 5,8 %, DIPE = 13,5 %
8	A 35	1	IPA + C ₃ [*] 1:1	383	10	120	DIPE = 4,8 %
9	A 35	3	H ₂ O + C ₃ [*] 15:1	383	80-90	120	IPA = 2,5 %, DIPE = 0 %
10	A 35	3	H ₂ O + C ₃ [*] 13:1	383	80-90	120	IPA = 2,3 %, DIPE = 0 %
11	A 35	3	H ₂ O + C ₃ [*] 2:1	383	90-100	120	IPA = 4 %, DIPE = 0 %
12	A 35	3	H ₂ O + DIPE 3:1	393	4-5	120	Sem reação.
13	H-ZSM5	1	IPA	393	8-9	180	Sem reação.
14	H-ZSM5	1,6	IPA	393	4-5	180	Propeno = 3 %, DIPE = 1,5 %
15	H-ZSM5	2	H ₂ O + C ₃ [*] 2:1	393	90-100	180	IPA = 1,5 %, DIPE = 0 %
16	H-Mor	2	IPA	383	2	60	Sem reação
17	H-β	1,2	IPA	383	4	60	Sem reação
18	A 35	4	IPA + C ₃ 5:1	413	12	90	DIPE = 83 %

(1) relação molar, (2) pressão endôgena, IPA - álcool isopropílico, C₃^{*} - propeno, DIPE - diisopropil éter
Volume de carga líquida de 20 ml em todos os testes menos no teste 18 onde a carga líquida foi de 50 ml.

explica pela baixa concentração de IPA, uma vez que o DIPE é formado a partir do IPA mais propeno (reação 2). Nestes casos o problema de agitação não é importante, uma vez que a resina é menos densa que a água e fica totalmente suspensa quando agitada.

A zeólita H-ZSM5 testada apresentou um desempenho inferior ao da resina de referência (testes 13 a 15), enquanto que as zeólitas H-Mor e H-Beta (teste 16 e 17, respectivamente) não apresentaram atividade nas condições empregadas.

O resultado do teste 18 indica um rendimento em DIPE superior a 80% para a reação 2. Este valor elevado foi obtido num reator de maior diâmetro com uma agitação mais eficiente e que pode trabalhar em temperaturas mais elevadas. Neste caso trabalhou-se a 413 K e com uma carga de catalisador relativamente baixa (4 g para 50 ml de IPA, o que equivale a 1,6 g para os 20 ml de IPA ou água usados nos outros testes com o reator de menor volume). Este valor é muito superior àquele obtido no teste 8 (reator de menor volume) realizado em condições não muito diferentes, o que corrobora a tese do problema de agitação.

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares obtidos indicam que a zeólita ZSM5 na sua forma ácida é ativa para as reações. As zeólitas H-Mor e H-Beta não apresentaram atividade nas condições empregadas. A resina Amberlyst 35, catalisador de referência utilizado industrialmente na produção de outros éteres, apresentou uma melhor atividade.

Os testes com a reação 1 (água mais propeno) indicam que um bom rendimento em DIPE só será possível com a utilização de condições operacionais mais severas (em particular temperaturas mais elevadas).

Aproveitando a maior estabilidade térmica das zeólitas, novos testes serão realizados com temperaturas mais elevadas, entre 450 e 500 K. Estas temperaturas são incompatíveis com a utilização da resina, cuja temperatura máxima de trabalho é da ordem de 413-423 K. Serão testadas amostras de zeólitas ZSM5, Mordenita, Beta, Y e MCM-22.

Será estudada também a influência da força e do número de sítios ácidos do catalisador sobre a conversão e a seletividade da reação.

AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece ao CNPq e à Faperj pelo apoio financeiro ao projeto. O segundo autor agradece a bolsa de estudos concedida pela Capes.

REFERÊNCIAS

1. Beech, J.H., et al., "Catalytic Olefin Hydration For Ether Production", US 5.162.591 (10/11/92).
2. Beech, J.H., et al., "Di-isopropyl Ether Production", US 5.324.865 (28/06/94).
3. Brown, S.H., "Process For The Production of Symmetrical Ethers From Secondary Alcohols", US 5.444.168 (22/08/95).
4. Catalytica, "A practical guide to catalyst testing", Catalytica study n° 4186 TE, 1987

5. Chu, P., Kuhl, G.H., "Preparation of MTBE over zeolite catalysts", I&EC Research, Vol. 26, p. 365, 1987.
6. Hammershaimb, H.U. et al., "Production of IPA and DIPE from propylene", International Resources Inc. National Conference on Refinery Processing and Reformulated Gasoline, San Antonio, March 23-25, 1993.
7. Irvine, R.L., "Process of preparing an isopropanol and diisopropyl ether oxygenate motor fuel additive", WO 93/22264 (11/11/93).
8. Mao, C. et al., "Mobil DIPE process - an alternative source for oxygenates", Worldwide Solid Acid Process Conference, Houston, November 14-16, 1993.
9. Marker, T.L. et al., "Low cost DIPE production", 1994 Conference on Clean Air Act and Reformulated Gasolines, Washington, DC, October 9-11, 1994.
10. Marker, T.L., "Two-Stage Process for Producing Diisopropyl Ether Using Hydration", US 5.399.788 (21/03/95).
11. Neier, W., Woellner, J., "Use cation catalyst for IPA", Hydrocarbon Processing, Nov 1972, p. 113-6.
12. *Octane Week*, Vol. 7, n° 15, August 24, 1992.
13. *Octane Week*, Vol. 7, n° 19, September 21, 1992.
14. Sato, H., "Process for producing high purity isopropyl ether using SO₃H type ion exchange resins", AIChE Summer National Meeting, San Diego, CA, August 1990.
15. Sonnemans, M.H.W., "Hydration and etherification of propene over H-ZSM-5. 1. A kinetic study", I&EC Research, Vol. 32, p. 2506, 1993.
16. Sonnemans, M.H.W., "Hydration and etherification of propene over H-ZSM-5. 2. Deposition of carbonaceous compounds on the catalysts", I&EC Research, Vol. 32, p. 2512, 1993.
17. Wallington, T.J. et al., "Atmospheric Chemistry of Automotive Fuel Additives: Diisopropyl Ether", Environ. Sci. Technol., Vol. 27, n° 1, p. 98-104, 1993.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Descomposición de NO sobre Catalizadores Pd/γ-Al₂O₃ y Pd-W/γ-Al₂O₃

A. M. Sica¹
I. M. Baibich²
C. E. Gigola¹

RESUMO

A reação de decomposição do NO a alta temperatura (750 °C) foi estudada sobre os catalisadores Pd/γ-Al₂O₃, Pd-W/γ-Al₂O₃ e WO₃/γ-Al₂O₃ em função da temperatura de redução (H₂). Os catalisadores foram preparados usando precursores inorgânicos e precursores organometálicos. Após um pré-tratamento a 300 °C as amostras Pd/γ-Al₂O₃ e Pd-W/γ-Al₂O₃ mostraram uma atividade catalítica que depende da fração de Pd exposta enquanto que a amostra WO₃/γ-Al₂O₃ mostrou-se inativa. Quando a redução foi efetuada a 700 °C todos os catalisadores exibiram uma atividade inicial muito grande mas desativaram-se, estabilizando-se num patamar de conversão análoga à encontrada para redução a 300 °C. Além disso, retenção de oxigênio é observada. Para Pd/γ-Al₂O₃ esse comportamento foi atribuído à processos de sinterização (H₂) - redispersão (NO) que leva à formação de espécies Pd⁺(O) na superfície. Para Pd-W/γ-Al₂O₃ e WO₃/γ-Al₂O₃ a alta atividade inicial é devida totalmente a uma mudança no estado de oxidação do W. Na presença de W, o efeito de sinterização do Pd parece ser inibido.

ABSTRACT

The high temperature (750 °C) NO decomposition reaction has been studied over Pd/γ-Al₂O₃, Pd-W/γ-Al₂O₃ and WO₃/γ-Al₂O₃ catalysts as a function of the reduction (H₂) temperature. Catalysts were prepared using both inorganic and organometallic precursors. Upon pretreatment at 300 °C the Pd/γ-Al₂O₃ and Pd-W/γ-Al₂O₃ samples show a catalytic activity level that depends on the fraction of exposed Pd while WO₃/γ-Al₂O₃ is inactive. Following a 700 °C reduction all catalysts exhibit a very high initial activity but deactivate to a conversion level similar to that observed on samples pre-treated at 300 °C. In addition oxygen retention is observed. On Pd/γ-Al₂O₃ this behaviour has been ascribed to a "sintering" (H₂) - redispersion (NO) process that leads to the formation of surface Pd⁺(O) species. On Pd-W/γ-Al₂O₃ and WO₃/γ-Al₂O₃ the high initial activity is solely due to a change on the W oxidation state. In the presence of W, the sintering of Pd seems to be inhibited.

INTRODUCCION

En la búsqueda de nuevos catalizadores para la eliminación de NO_x, que puedan competir favorablemente con aquellos basados en el uso de Rh, considerable atención se ha puesto en el potencial empleo de Pd modificado mediante el agregado de otros

¹ Planta Piloto de Ing. Química
² Instituto de Química - UFRGS

metales. Entre otros sistemas bimetalicos aquellos constituidos por Pd-Mo y Pd-W han sido objeto de estudio⁽¹⁻⁴⁾. Si bien los catalizadores de Pd son activos para la reduccion de NO_x, su comportamiento no es comparable al del Rh cuando la reaccion se lleva a cabo en condiciones ligeramente oxidantes y/o en presencia de HC y CO, situacion esta que se presenta en la eliminacion simultanea de varios contaminantes. En trabajos previos se ha investigado la descomposicion de NO y la eliminacion de NO con CO sobre catalizadores PdW, a 200 °C^(4,5). En esta oportunidad se ha realizado un estudio comparativo de la reaccion de descomposicion de NO, a 750 °C, sobre catalizadores de Pd y PdW, en funcion de la temperatura de reduccion (300 °C y 700 °C). Los catalizadores bimetalicos, preparados a partir de precursores inorganicos y compuestos organometalicos han sido caracterizados mediante espectros FTIR de CO adsorbido.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores de Pd fueron preparados a partir de acetil acetato de Pd (Pd1), y nitrato de tretra-amin Pd (Pd2), utilizando como soporte γ -Al₂O₃ (96 m²/g)⁽⁵⁾. Las preparaciones fueron calcinadas a 300 °C en aire y posteriormente reducidas con H₂ a igual temperatura.

Utilizando estas muestras se ha dosificado el W mediante distintos procedimientos; a partir de metatungstato de amonio se obtuvo el catalizador Pd2W, y mediante reaccion fotoquimica con (CO)₆W en solvente organico el catalizador Pd1W. A diferencia de trabajos anteriores^(4,5), esta ultima preparacion se efectuó en ausencia de trifenilfosfina para evitar la presencia de C y P residual.

Tanto el uso del precursor inorganico como la via organometalica conducen a catalizadores que muestran interaccion entre los metales, pero el contenido de W es mayor en el primer caso. Por via inorganica tambien se preparo un catalizador WO₃/ γ -Al₂O₃ (W1) al que posteriormente se le agrego Pd (W1Pd) via acetil acetato. Despues del agregado del Pd o del W los catalizadores Pd2W, W1 y W1Pd fueron calcinados a 400 °C y posteriormente reducidos a 300 °C, mientras que el preparado a partir de (CO)₆W, Pd1W, solo fue reducido. Los contenidos de Pd y W se determinaron mediante absorcion atomica (AA). La fraccion de Pd expuesta se estimó en base a los espectros FTIR de CO adsorbido. Pastillas de catalizador de buena transparencia se colocaron en una celda de IR provista de ventanas de F₂Ca, donde fueron tratadas en H₂ a 300 °C, se evacuaron hasta 10⁻⁴ Torr y posteriormente se dosificó CO con una presion de 1 Torr. Los espectros de FTIR se obtuvieron a temperatura ambiente previa evacuacion de la celda.

La descomposicion de NO se estudio a 750 °C empleando una mezcla de 458 ppm en He, en funcion de pre-tratamientos en H₂ a 300 °C y 700 °C (pt-300 y pt-700) respectivamente). El reactor es un tubo de cuarzo de ¼ de pulgada de diametro externo donde se colocaron 300 mg de catalizador, fijandose el caudal en 30 cc/min. de mezcla. El analisis de reactivos y productos (NO, O₂, N₂) se llevo a cabo mediante GC empleando una columna de Porapak Q (1/8"x 6 mt.) a -5°C⁽⁵⁾.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las principales caracteristicas de los catalizadores se observan en la Tabla I. El analisis de los espectros FTIR de CO adsorbido indica que el agregado de W a los

catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ reduce el area expuesta de Pd. Este efecto es más marcado cuando el W se agrega a partir del precursor inorganico.

TABLA I

Catalizador	Pd (wt.%)	W (wt.%)	Pd _e /Pd _t *
Pd2	0.64	---	0.44
Pd2W	0.64	3.4	0.17
W1	---	~3	---
W1Pd	0.89	~3	---
Pd1	0.73	---	0.40
Pd1W	0.73	0.95	0.31

* asumiendo CO/Pd_e = 1/1

Las Figuras 1-4 muestran la variacion del NO convertido en funcion del tiempo para catalizadores tipicos reducidos a 300 °C (pt-300). Sobre Pd1 y W1Pd la cantidad de NO convertido es constante y equivale a una conversion del 35-37%. Para Pd2 y Pd2W no se presentan las correspondientes figuras porque su comportamiento es similar. Por otro lado el catalizador W1 es inactivo.

En el catalizador bimetalico Pd1W, la actividad tambien es constante pero la cantidad de NO convertido es menor y equivale a una conversion del 10-12%, lo que está de acuerdo con la reduccion en el area expuesta de Pd. Los unicos productos observados fueron O₂ y N₂.

La reduccion a 700 °C tiene un notable efecto sobre la actividad de todos los catalizadores. Como se observa en las Figuras 1-4 (pt-700) inicialmente todo el NO presente es eliminado, es decir que la conversion es del 100%. Sin embargo los catalizadores Pd1 y Pd1W se desactivan rapidamente (Figs. 1 y 2) hasta alcanzar un nivel de actividad igual al obtenido con pt-300. Este mismo comportamiento exhiben los catalizadores Pd2 y Pd2W cuyas figuras se han omitido. Por otra parte en los catalizadores con alto contenido de W, W1 y W1Pd, la alta actividad se mantiene por 60-70 minutos (Figs. 3 y 4) y luego disminuye hasta alcanzar niveles semejantes a los catalizadores con pt-300.

En la Tabla II se presenta el balance global de moles de O₂, basado en el integracion del consumo de NO y la cantidad de O₂ liberada (GC) en el tiempo de duracion de cada experiencia. Los errores involucrados en este calculo son importantes por la baja concentracion inicial de NO y el error inherente al metodo cromatografico. Para los catalizadores monometalicos con pt-300, Pd2 y Pd1, se observa un leve deficit de oxigeno, lo que sugiere que es retenido por el Pd. Por otra parte en los bimetalicos Pd2W, W1Pd y Pd1W se detecta cromatograficamente un leve exceso de oxigeno. La diferencia entre catalizadores mono y bimetalicos puede atribuirse a un cambio en el estado de oxidacion del Pd producto de su interaccion con el W.

Los resultados obtenidos con catalizadores sometidos a pt-700, claramente muestran un significativo deficit (consumo) de O₂, más marcado en el catalizador W1 y en los bimetalicos, donde el oxigeno faltante es del orden del W presente.

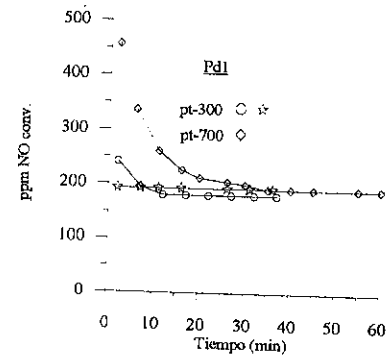


Fig. 1: NO conv. vs tiempo
Secuencia; pt-300;pt-700;pt-300

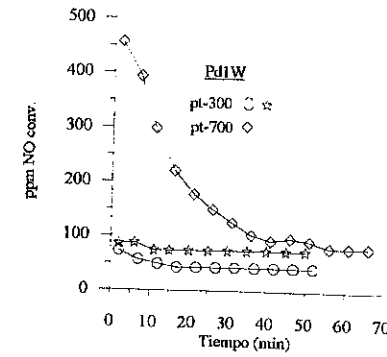


Fig. 2: NO conv. vs tiempo
Secuencia; pt-300;pt-700;pt-300

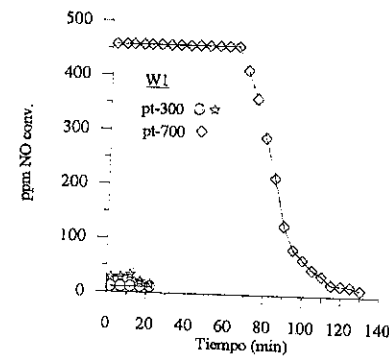


Fig. 3: NO conv. vs tiempo
Secuencia; pt-300;pt-700;pt-300

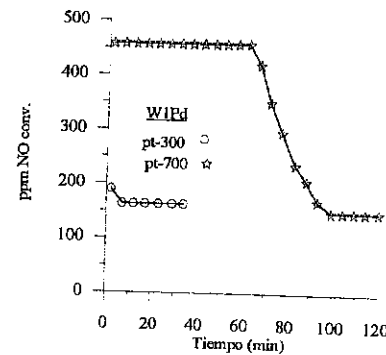


Fig. 4: NO conv. vs tiempo
Secuencia; pt-300;pt-700. (se presenta solo un pt-300 para mayor claridad)

Este comportamiento se asocia a un cambio en el estado de oxidación del W producto del pt-700, el cual se revierte durante la reacción de descomposición de NO;

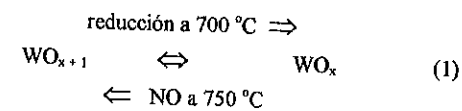


TABLA II

Descomposición de NO a 750°C -Efecto del pretratamiento sobre el balance de oxígeno.

Cat.	Pd-P ₂ ⁺ (gmol.10 ⁶)	W (gmol.10 ⁶)	pt (°C)	NO(reacc.) (gmol.10 ⁶)	O ₂ (GC) (gmol.10 ⁶)	O(balance) (gmol.10 ⁶)
Pd2W	17.5-3	53.8	300	2.6	2	exc.(+1.4)
Pd2	17.4-7.6		300	8.7	3.6	def.(-1.5)
W1Pd	25.6	49.9	300	7.2	4.7	exc.(+2.2)
W1		49.9	300	0	0	0
Pd1W	15.5-4.8	11.7	300	3.2	2.1	exc.(+1.0)
Pd1	21.4-8.6		300	9	3.6	def.(-1.8)
Pd2W	17.5-3	53.8	700	49	0.7	47.6
Pd2	17.4-7.6		700	11	1.5	8
W1Pd	25.6	49.9	700	51.6	1.8	48
W1		49.9	700	47.7	0	47.6
Pd1W	15.5-4.8	11.7	700	12	0.3	11.4
Pd1	21.4-8.6		700	12	2.7	6.6

* Pd₂ determinado para pt-300

Por otra parte en los catalizadores monometálicos de Pd, la cantidad de oxígeno retenido durante el período de desactivación es aproximadamente igual al Pd expuesto después de pt-300. Solo cuando los catalizadores alcanzan una actividad similar a la obtenida con pt-300 se observa la aparición de O₂ en la corriente de salida.

En base a los resultados anteriores se puede ofrecer la siguiente interpretación. Se asume que en los catalizadores Pd/γ-Al₂O₃ con pt-300, estaría presente una especie Pd⁺(O), que se origina durante el calentamiento en He hasta la temperatura de reacción por acción de los grupos -OH del soporte⁽⁶⁾. La actividad de estos catalizadores es constante en el tiempo.

En los catalizadores monometálicos con pt-700, el Pd se mantiene en estado metálico aunque es posible que ocurra el crecimiento de los cristales (sinterizado). En estas condiciones se observa una alta actividad inicial, pero el oxígeno liberado en la reacción de descomposición revierte el Pd a la condición Pd⁺(O) (redispersión), lográndose el mismo nivel de actividad que en pt-300. Este proceso puede representarse de la siguiente forma;

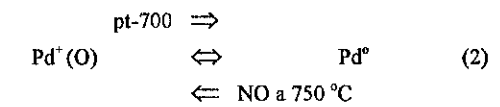


TABLA III
Descomposición de NO a 750 °C. Efecto de ciclos pt+reacción

Cat.	Ciclos pt (°C)	NO (reacc.) (gmol.10 ⁶)	O (balance) (gmol.10 ⁶)	Conv. Final (%)
Pd2W	300	2.6	1.4	12
	700	49	48	9.5
	300	2.9	0	12
	700	63	63	10.7
W1Pd	300	7.2	2.2	35.6
	700	51.6	48	29.8
	300	5.9	0	29.4
W1	300	0	0	0
	700	47.6	47.6	0
	300	0	0	0
Pd1W	300	3.2	1	9.4
	700	14.8	11.4	14
	300	4.8	0	12.5

Recientemente Bell y colaboradores⁽⁷⁾ han demostrado que el Pd metálico presente en catalizadores Pd/H-ZSM-5 puede ser redispersado por NO a 400 °C. La caracterización de los catalizadores mediante espectros FTIR de CO permitió a los autores demostrar que el tratamiento en NO redispersa el Pd a una forma catiónica.

Sin embargo dado que el consumo de oxígeno en los catalizadores bimetalicos se corresponde con el cambio de oxidación del W, (ver Tabla II) esto parece indicar que el Pd en contacto con W no es afectado por el tratamiento pt-700. En otras palabras la interacción Pd-W inhibe la transformación representada en (2). Será necesaria una caracterización adicional de los catalizadores con pt-700, por quimisorción o FTIR para confirmar esta interpretación.

La notable recuperación del nivel de actividad de estado estacionario, después de pt-700 seguido de reacción a 750 °C ha sido comprobada mediante ciclos [pt-300 + reacción; pt-700 + reacción; pt-300 + reacción], como se muestra en las Figuras 1, 2 y 3. La reproducibilidad de los valores de conversión y balances de oxígeno se destacan en la Tabla III para los catalizadores PdW. Esto indica la reversibilidad de los cambios producidos por efecto de los pretratamientos y la reacción de descomposición.

En base a estos resultados puede decirse que la actividad de los catalizadores Pd/γ-Al₂O₃ y Pd-W/γ-Al₂O₃ en estado estacionario, está determinada esencialmente por la fracción de Pd expuesta. El cálculo de la velocidad de reacción específica (TON) basado en la conversión final muestra valores coincidentes para los distintos

catalizadores, como se observa en la Tabla IV. Por lo tanto no hay diferencias significativas en el mecanismo de la reacción de descomposición de NO sobre Pd como resultado de la interacción con W. La retención de oxígeno es un fenómeno transitorio generado por el efecto de redispersión del NO y/o la reducción parcial del W.

TABLA IV
Descomposición de NO a 750 °C- Actividad en estado estacionario

Cat.	Conv. final (%) (media)	Velocidad de reacción (gmol NO)/(min.gmol Pd total) . 10 ³	TON (10 ³) (min ⁻¹)
Pd2W	11	3.85	17.5
Pd2	33.9	11.9	21.6
W1Pd	31.6	7.5	*
Pd1W	16.9	6.7	18.5
Pd1	38.5	11	23.3

* no se ha determinado la relación Pd₂/Pd₁

CONCLUSIONES

- Los catalizadores Pd/γ-Al₂O₃ y Pd-W/γ-Al₂O₃ sometidos a pt-300 muestran una actividad constante para la descomposición de NO a 750°C, que depende del Pd expuesto.

- La velocidad de reacción específica (TON) no es alterada por el agregado de W
- El catalizador WO₃/γ-Al₂O₃ sometido a pt-300 es inactivo.
- Con pt-700 todos los catalizadores presentan una alta actividad inicial, pero se desactivan a valores similares a los obtenidos con pt-300, con consumo del oxígeno.
- En Pd/γ-Al₂O₃ este comportamiento se atribuye a una reducción y/o sinterización del Pd, que se revierte (redispersión) en condiciones de reacción regenerando especies Pd⁺(O).
- En los catalizadores WO₃/γ-Al₂O₃ y Pd-W/γ-Al₂O₃ la mayor actividad se asigna a un cambio en el estado de oxidación del W.
- La presencia de W en catalizadores Pd-W parece inhibir la modificación del Pd superficial por reducción a alta temperatura.

REFERENCIAS

1. K.M.Adams and H.S. Gandhi, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, (1983) 207.
2. Halasz, A. Brenner, M. Shelef and K.Y.S., Appl. Catal. A: General, 82, (1992) 51.

3. Halasz, A. Brenner and M. Shelef, Appl. Catal. B. Environmental, 2, 131
4. Baibich, A.M. Sica y C.E. Gigola, Actas del 9º Congreso Brasileiro de Catálise, 1997, Vol. 1, p. 143.
5. A.M. Sica, J.H.Z. Dos Santos, I.M. Baibich and C.E. Gigola, J. Mol Catal. A: Chem., 137 (1999) 287.
6. W. Juszczak, Z. Karpinski, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, J. Zielinski, L.-L. Sheu and W.M.H. Sachtler, J. Catal., 120, (1989) 68.
7. Aylor, L.J. Lobree, J.A. Reimer and A.T. Bell, J. Catal. 172 (1997) 453.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Atividade do Cobre em Catalisadores com Rh/CeO₂/Al₂O₃ para Oxi/Redução de Contaminantes Atmosféricos

R. Cataluña¹
 C. Moro¹
 B. Kickhöfel²
 J. Soria³
 A. Martínez-A³
 V. Cortes³

RESUMO

As reações de oxi-redução de CO/NO e oxidação de etano e propano foram estudadas em catalisadores com Rh/Cu/CeO₂/γ-Al₂O₃. Os ensaios de medida de atividade catalítica foram conduzidos a distintas velocidades espaciais. A presença de cobre no catalisador Rh/CeO₂/Al₂O₃ altera a atividade de oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Estas alterações são atribuídas a interações eletrônicas nos sítios de contato dos catalisadores bimetalícos Rh/Cu. A presença de cobre modifica a formação de espécies nitrogenadas na superfície dos catalisadores. Estas espécies nitrogenadas foram evidenciadas em ensaios de dessorção térmica programada.

ABSTRACT

The oxi-reduction of CO/NO and oxidation of propane and ethane on Rh/Cu/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts have been studied. Measurements of the catalytic activities were carried out in different space velocities. The addition of copper to Rh/CeO₂/Al₂O₃ changes the rate of oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons. These modifications are attributed to electronics interaction at specific sites of Rh/Cu bimetallic catalysts. The presence of copper modifies the formation of surface nitrogen oxides species. These nitrogen-containing surface species are evident in post-reaction thermal desorption analysis.

INTRODUÇÃO

A legislação da maioria dos países está cada vez mais restritiva com relação à emissão de veículos automotores de turismo e de carga. A remoção de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio dos gases de descarga dos veículos é um dos maiores problemas ambientais. A oxidação catalítica de CO e hidrocarbonetos com metais nobres como Pt, Pd, e Rh tem sido amplamente utilizada¹. Entretanto, a completa remoção dos óxidos de nitrogênio dos gases de descarga somente é possível com a utilização de catalisadores altamente ativos, além do que o motor deve operar em condições adequadas da relação ar/combustível.

¹Instituto de Química - UFRGS

²Escola de Engenharia - Departamento de Engenharia Química - UFRGS

³Instituto de Catálisis y Petroleoquímica - CSIC - Madrid - Espanha

Existe uma tendência ao desenvolvimento de motores a gasolina para operar com mistura em excesso de ar (queima pobre; $A/C \approx 17$). Para motores com determinadas configurações da câmara de combustão, utilizando-se gasolina, é possível a operação destes com uma geração de contaminantes relativamente reduzida. A ampla utilização deste tipo de motor para a redução dos níveis de emissão de contaminantes está restringida devido a problemas técnicos. Uma das principais causas para a não utilização destes motores é devido à dificuldade da redução dos óxidos de nitrogênio com excesso de ar e uma quantidade muito pequena de monóxido de carbono. A redução de NO por hidrocarbonetos em excesso de oxigênio com zeólitas de troca iônica com Co e Cu tem apresentado bons resultados².

Catalisadores bimetálicos utilizados na indústria de refino de petróleo e química fina geralmente são preparados de modo a se obter um íntimo contato entre os dois elementos. Entretanto, a formação de ligas metálicas é indesejável para os catalisadores de três vias. A interação entre os metais resulta na diminuição da atividade catalítica, principalmente no que diz respeito a oxidação de hidrocarbonetos. Este fato é devido a diluição do metal mais ativo em um metal menos ativo, uma vez que os centros ativos são compostos por grupos de átomos. A atividade catalítica de oxidação de CO sobre metais de transição, tem sido demonstrado que se processa via mecanismo Langmuir-Hinshelwood pela interação de espécies CO e O adsorvidas na superfície ou camadas sub-superficiais³. Em condições de reação próximas a estequiométrica, existe uma competição entre a adsorção das distintas espécies em fase gás (CO, HC's, NO, O₂) entre os centros de adsorção livres.

Os centros ativos nestes catalisadores possuem distintas atividades que se traduzem por velocidades de renovação de espécies distintas. A velocidade de renovação de espécies adsorvidas muda consideravelmente em função da temperatura e está estreitamente relacionadas com os estados de oxidação e do entorno destes centros.

De modo a verificar a atividade catalítica de oxidação/redução de contaminantes atmosféricos do cobre em catalisadores com Rh/CeO₂/Al₂O₃, foram ensaiadas amostras em reações com CO+NO+O₂ em velocidades espaciais de 10.000 e 100.000 h⁻¹. Determinou-se também a atividade catalítica de oxidação de hidrocarbonetos parafínicos.

EXPERIMENTAL

Todos os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas da solução aquosa do respectivo sal. O método de impregnação é por umidade incipiente sobre partículas de γ -Al₂O₃ (Condea S_{BET} = 200 m²/g) com diâmetro médio entre 0,50 - 0,84 μ m.

O suporte misto 10%CeO₂/Al₂O₃ (10CA) se obteve por impregnação da solução de Ce(NO₃)₃.6H₂O de modo a se obter a quantidade de 10% de óxido de cério disperso sobre a alumina. O material resultante foi seco durante 24 horas a 100 °C e posteriormente calcinado a 550 °C por 4 horas.

Na preparação dos catalisadores contendo Cu utilizou-se Cu(NO₃)₂ (Merck) como sal precursor em quantidades adequadas para se obter 1 % de cobre disperso. Nos catalisadores com Rh, utilizou-se Rh(NO₃)₃.2H₂O (Johnson Matthey) como sal precursor em quantidades adequadas para a obtenção de concentrações de 0,01 e 0,1 % em massa de ródio disperso sobre suportes de 10%CeO₂/ γ -Al₂O₃. O catalisador com 0,1 % em peso de ródio disperso em alumina será denominado 0,1Rh/A e o disperso em 1Cu/10CA

será denominado 0,1Rh1Cu/10CA.

Para os testes de medida de atividade catalítica de oxi-redução de CO/NO e ensaios de adsorção/dessorção de NO utilizou-se um sistema de análise de gases por espectroscopia infra-vermelha (FTIR) e uma célula de gás com multi-reflexões. Nos ensaios de dessorção térmica programada (DTP), a adsorção de NO procedeu-se à temperatura ambiente durante 1 hora e concentração de 1 % mol de NO. A velocidade de aquecimento utilizada nos ensaios de dessorção térmica programada foi de 10 K/min. Para os ensaios de reação à temperatura programada a velocidade de aquecimento foi 5 K/min, utilizando-se uma mistura reativa com 1%CO + 0,45%O₂ + 0,1%NO, que é uma concentração típica de motores a quatro tempos que operam com gasolina e um pequeno excesso de ar.

Para os ensaios de medida de atividade de oxidação de hidrocarbonetos, o sistema de análise foi a cromatografia gasosa. Estas medidas foram realizadas em patamares estáveis de temperatura. A concentração de hidrocarbonetos utilizada foi de 1 % molar e oxigênio estequiométrico.

Previamente aos ensaios, os catalisadores foram calcinados "in-situ" durante 1 hora a 500 °C com ar estático.

RESULTADOS

1. Atividade Catalítica de Oxi-Redução de CO/NO.

As conversões de CO e as relações do NO_{saída do leito} pelo NO_{alimentado} em função da temperatura nos ensaios de medida de atividade catalítica com velocidade espacial de 10.000 h⁻¹ para os catalisadores 0,01Rh/10CA e 0,01Rh1Cu/10CA estão representados na Figura 1. A utilização da relação NO_{saída/alimentado}, deve-se a grande quantidade de espécies nitrogenadas formadas na superfície do catalisador à temperatura próxima a ambiente. O cobre quando suportado em CeO₂ apresenta atividade de oxidação de monóxido de carbono à temperatura praticamente ambiente, como pode ser observado pela Figura 1A. Para ambos os catalisadores da Figura 1B pode-se observar que a redução de NO somente ocorre para temperaturas superiores a 250 °C. Neste intervalo de temperatura observa-se o início da atividade de oxidação de CO, para o catalisador 0,01Rh/10CA, evidenciando que a reação nestes catalisadores ocorre principalmente devido a atividade do ródio e que a velocidade específica de oxi-redução do cobre é significativamente inferior a partir de 250° C.

Os resultados de medida de conversão de oxi-redução de CO/NO nos ensaios com VE = 100.000 h⁻¹ estão apresentados na Figura 2. Destes resultados, observa-se que para temperaturas superiores a 300 °C, o efeito do tempo de contato na conversão de CO é pouco significativa. Isto indica que a frequência de renovação de espécies neste intervalo de temperatura é suficientemente elevada, possibilitando a conversão completa em uma estreita faixa do leito catalítico.

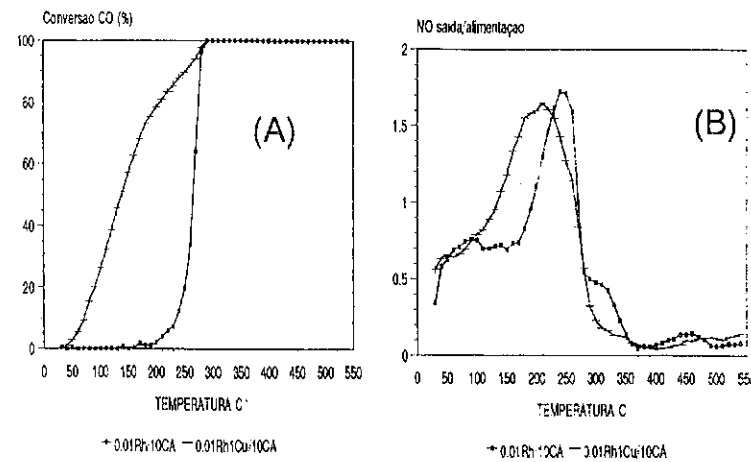


Figura 1 – Reação: 1% CO + 0,45% O₂ + 0,1% NO; VE = 10.000 h⁻¹;
A) % de Conversão de CO; B) NO_{saída/alimentação}

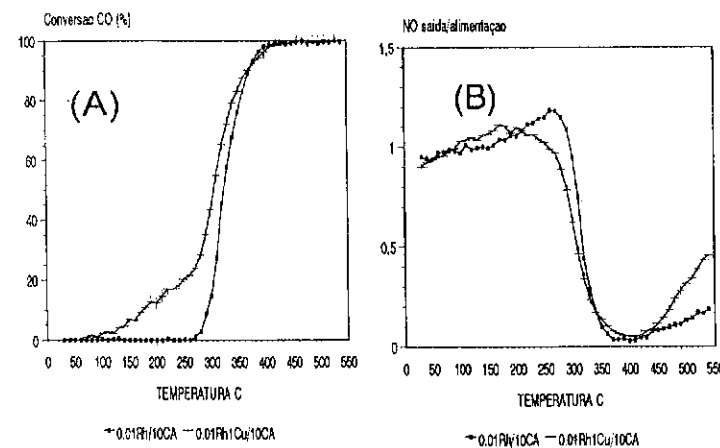


Figura 2 – Reação: 1% CO + 0,45% O₂ + 0,1% NO; VE = 100.000 h⁻¹;
A) % de Conversão de CO; B) NO_{saída/alimentação}

Com base nos perfis de conversão dos catalisadores testados, observa-se nitidamente que o cobre apresenta um efeito promotor na atividade de oxidação de CO para os catalisadores com ródio não alterando a atividade de redução de NO. Dos perfis que refletem a concentração de NO na saída do leito catalítico com

velocidade espacial de 100.000 h⁻¹, observa-se que, para o catalisador que contém cobre, a temperaturas superiores a 400 °C, a redução de NO diminui. Para temperaturas superiores a 400 °C, a decomposição do NO via espécies nitrogenadas adsorvidas diminui. Posto que a mistura reativa é estequiométrica com relação ao oxigênio total (O₂ + NO), isto indica que possivelmente a oxidação do monóxido de carbono se processe via redução de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do catalisador. Os resultados aqui apresentados foram obtidos com uma velocidade de aquecimento constante, e quanto menor a velocidade espacial maior é a massa de catalisador por vazão de gás processado, aumentando a quantidade de espécies adsorvidas com relação ao volume de gás. Este fato é claramente observado nos resultados, indicando que quanto maior o volume do leito catalítico, a decomposição de NO via espécies nitrogenadas superficiais é relevante na conversão total.

2. Dessorção Térmica Programada de NO

A formação de espécies nitrogenadas superficiais adsorvidas é observada em ensaios de adsorção de NO a temperatura ambiente durante 1 hora, seguido de dessorção térmica programada com uma velocidade de aquecimento constante. As quantidades de espécies dessorvidas por grama de catalisador, em função da temperatura, para as amostras 0,1Rh/10CA e 0,1Rh1Cu/10CA estão apresentadas na Figura 3.

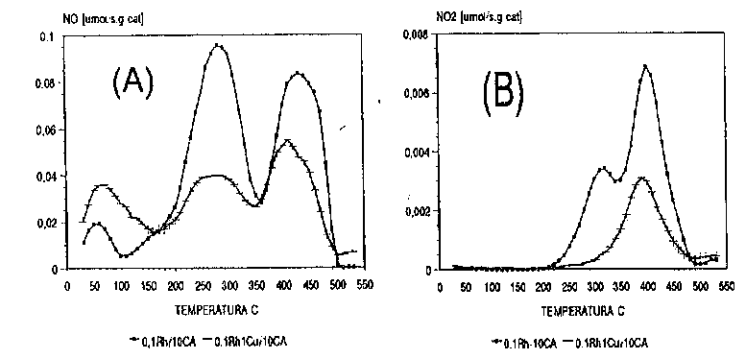


Figura 3 – Dessorção Térmica Programada: 0,1Rh/10CA e 0,1Rh1Cu/10CA;
A) NO; B) NO₂

Os vários efeitos observados nestes resultados devem ser atribuídos à estabilidade ou reatividade de diferentes espécies geradas pela adsorção de NO nas amostras. Nitidamente são observados três picos de máxima dessorção de NO em três intervalos definidos de temperatura que são t₁ < 100, 200 < t₂ < 350 e 360 < t₃ < 500 °C. Este aumento da concentração de NO e NO₂ na saída do reator correspondem a decomposição de espécies hiponitritos (ONNO)⁻, nitritos (NO₂)⁻ e nitratos (NO₃)⁻

respectivamente nos intervalos de temperatura anteriormente citados⁴. Estas espécies formadas na superfície do CeO_2 e Al_2O_3 foram evidenciadas por técnicas de caracterização por espectroscopia infravermelho e ESR⁵. Além da decomposição dos hiponitritos para temperatura t_1 , deve-se acrescentar a quantidade de NO fisissorvido.

Com base nos resultados apresentados, para temperaturas t_3 a decomposição de $(\text{NO}_3)^-$ conduz a dessorção de NO e NO_2 . A introdução de cobre na superfície do catalisador 0,1Rh/10CA altera a capacidade de formação de espécies adsorvidas, os resultados observados na Figura 3 indicam esta tendência.

3. Atividade Catalítica de Oxidação de Hidrocarbonetos

As porcentagens de conversão de hidrocarbonetos em função da temperatura de reação, para os catalisadores 0,1Rh/A, 0,1Rh/10CA, 0,1Rh1Cu/10CA, nos ensaios de medida de atividade catalítica conduzidos a uma velocidade espacial de 30.000 h^{-1} , estão representadas na Figura 4.

Destes perfis, se observa que a incorporação de CeO_2 ao catalisador com ródio aumenta a atividade de oxidação de hidrocarbonetos saturados. Por outro lado, fica evidente que a presença de cobre no catalisador com ródio suportado em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminui a atividade catalítica de oxidação de hidrocarbonetos. Comparando os resultados obtidos para os testes com C_2H_6 e C_3H_8 , se observa que a atividade dos catalisadores para oxidação do hidrocarboneto de cadeia mais longa, propano, é ligeiramente superior a do etano.

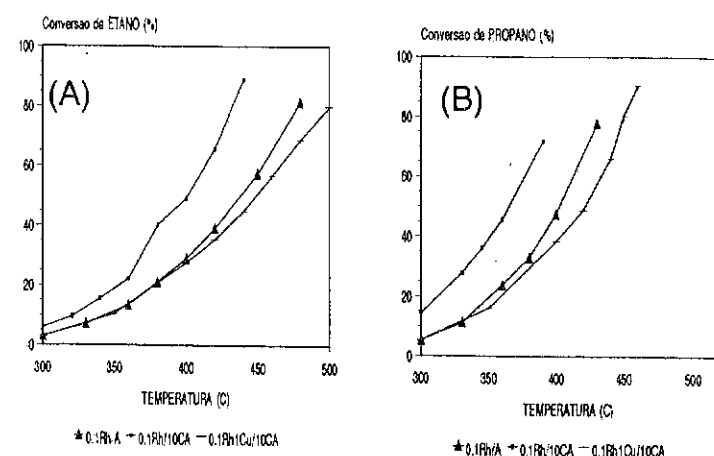


Figura 4 - Oxidação de Hidrocarbonetos: $\text{VE} = 30.000 \text{ h}^{-1}$, 0,1Rh/A; 0,1Rh/10CA; 0,1Rh1Cu/10CA. A) Etano; B) Propano

DISCUSSÃO

Os resultados de atividade e de adsorção aqui apresentados evidenciam a existência de interações eletrônicas entre os metais que alteram as propriedades químicas. Estas interações, as quais podem ser visualizadas como transferência de carga do metal rico em elétrons para o metal pobre em elétrons, alteram as propriedades catalíticas e de adsorção destes catalisadores bimetalicos. Como se pode apreciar nos resultados de oxidação de hidrocarbonetos, a introdução de cobre em catalisadores com ródio, reduz de forma marcante a atividade de oxidação. Este fato pode indicar que a presença de cobre dificultaria a redução do ródio o que se traduziria por uma diminuição da disponibilidade de elétrons necessários para adsorção dissociativa dos hidrocarbonetos.

Por outro lado, a presença de cobre melhora a atividade catalítica de oxidação do CO. Tem sido demonstrado que a temperatura de início da atividade de oxidação do ródio coincide com o pico máximo de dessorção de CO^3 . Isto se deve a que o CO encontra-se fortemente ligado aos aglomerados de Rh_xO , impedindo a adsorção do O_2 . Uma vez que existe uma interação eletrônica entre os dois metais Rh/Cu, é de se supor que na interface exista um efeito promotor da atividade catalítica de oxidação do CO. Esta suposição baseia-se em que o CuO_x em condições próximas a estequiométrica⁶ é recoberto predominantemente com oxigênio, fornecendo O_{ads} para a reação com o CO_{ads} próximo da interface e sobre os aglomerados de Rh_xO . O número de centros ativos situados na interface representam uma pequena parcela do número total de centros ativos do catalisador. Este fato está de acordo com o aumento de atividade de oxidação de CO observada no catalisador 0,01Rh1Cu/10 indicando que existe um efeito sinérgico da presença de cobre para esta reação em específico. Entretanto, no caso, de oxidação de hidrocarbonetos a presença de cobre reduz a atividade de oxidação destes, devido provavelmente a redução do tamanho de partículas de aglomerados do ródio na presença do segundo componente metálico.

CONCLUSÕES

O ródio é um dos elementos mais ativos para a oxi-redução de CO/NO, entretanto não é muito ativo para oxidação hidrocarbonetos parafínicos. A introdução de cobre em catalisadores com ródio, diminui a atividade de oxidação do etano e propano, porém aumenta a atividade de oxidação de CO.

Em catalisadores de cobre suportado em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, observa-se oxidação de CO a temperatura praticamente ambiente, entretanto possui pouco efeito na atividade de redução de NO.

O cobre é um possível elemento a ser utilizado em formulações comerciais, entretanto a sua aplicação está limitada pela qualidade dos combustíveis e fatores como a estabilização do elemento a temperaturas elevadas.

REFERÊNCIAS

1. SHELEF M., Graham G.W.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36**(3), 433 (1994).
2. COWAN A.D., Dümpelmann R., Cant N.W.; *J. Catal.* **151**, 356 (1995).
3. SZANYI J., Goodman D.W.; *J. Catal.* **145**, 508 (1994).

4. CATALUÑA R., *Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid (1995)*.
5. MARTINEZ-A A., Soria J., Conesa J.C., Seone X.L., Arcoya A., Cataluña R.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91(11), 1679 (1995)*.
6. JERNIGAN G.G., Somorjai G.A.; *J. Catal. 147, 577 (1994)*.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Catálise por Resinas Trocadoras de Cátions. I. Alquilação de Tolueno com Álcool Benzílico

- . Elizabeth Roditi Lachter¹
- . Valéria Gonçalves da Costa¹
- . David Tabak¹
- . Altivo Pitaluga Junior¹

RESUMO

A atividade catalítica de resinas trocadoras de cátions na forma ácida (AMB), e após troca por cátions alumínio (AMB-Al) ou zinco (AMB-Zn), foi avaliada em reações de tolueno com álcool benzílico. Foi verificado que após três horas de reação a conversão do álcool foi de 54% quando se utilizou a resina (AMB), enquanto que para as resinas (AMB-Al) e (AMB-Zn), as conversões foram de 48% e 60% respectivamente. A seletividade na formação de benzil-tolueno, foi de 37,6%, 35,7% e 40,4% com a resina (AMB) e as resinas (AMB-Al) e (AMB-Zn) respectivamente. Foi verificado que um aumento da temperatura acarreta em maior consumo do álcool. Em todos os casos o éter benzílico foi o produto principal.

ABSTRACT

The catalytic activity of cation exchange resins in the acid form (AMB) and after exchange with aluminium (AMB-Al) or zinc (AMB-Zn) cations, on reactions between toluene and benzyl alcohol, was evaluated. It was observed that after three hours of reaction the alcohol conversion by the unmodified resin was 54%, while for the resins (AMB-Al) and (AMB-Zn), it was 48% and 60%, respectively. The selectivity in benzyl-toluene was 37,6%, 35,7% and 40,4% with the (AMB) resin and resins (AMB-Al) and (AMB-Zn) respectively. The alcohol conversion increase with temperature. The benzyl ether was the main product in all cases.

INTRODUÇÃO

A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos é uma reação muito importante industrialmente, principalmente na indústria petroquímica¹. A benzilação do tolueno pelo álcool benzílico ou pelo cloreto de benzila é bastante interessante, pois o produto de benzilação pode ser usado como fluido condutor em substituição aos compostos aromáticos poli-halogenados usualmente empregados. Estas reações são geralmente catalisadas por ácidos de Lewis e conduzidas em fase homogênea.

¹Laboratório de Polímeros e Catálise, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ

Commandeur², recentemente, patenteou um processo em que usa cloreto férrico como catalisador. Entretanto, a tendência atual é de substituir os processos em meio homogêneo por processos onde são usados sólidos ácidos como catalisadores. Desta forma o impacto ambiental gerado pelos efluentes de tais processos seria menor.

A benzilação do tolueno com cloreto de benzila ou álcool benzílico utilizando como catalisadores zeólitas³, zircônia sulfatada⁴, argila trocada com íons metálicos^{5,6} tem sido relatada na literatura.

As zeólitas apresentam desvantagens devidas à microporosidade destes materiais, em geral, a velocidade da reação é limitada pela difusão. Yadav e col.⁴ estudaram a alquilação do tolueno com cloreto de benzila catalisada por zircônia sulfatada, a qual é considerada um ácido de Lewis forte, e encontrou baixa conversão após 90 minutos de reação. Laszlo e Mathy^{5,6} usaram várias argilas impregnadas com cloretos metálicos mas não encontraram nenhuma relação entre a atividade destes materiais e a dos mesmos cloretos metálicos usados como ácido de Lewis em solução. Foi verificado que a natureza do sítio ácido pode mudar significativamente por troca de cátions na argila e pelo pré-tratamento⁸⁻¹¹. A alquilação de benzeno e tolueno com cloreto de benzila e álcool benzílico catalisada por argilas (K-10) obtidas pela troca com cátions como Ti^{+4} , Fe^{+3} , Zr^{+4} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , e Sn^{+4} mostrou que, quando o álcool benzílico é o agente alquilante, a velocidade da reação está intimamente relacionada à acidez do catalisador¹².

Nosso grupo vem estudando o emprego de resinas trocadoras de cátion como catalisadores em reações de alquilação¹³. Essas resinas, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser conduzidas em substituição ao seu análogo homogêneo, o ácido sulfúrico, em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores, e podem ser conduzidas em meio aquoso ou não aquoso. Tem-se verificado que as resinas trocadoras de cátions como a AMBERLYST 15 quando complexadas com metais de transição (p.e. Al e La) apresentam maior atividade catalítica em reações orgânicas devida, provavelmente, a um aumento da acidez das resinas modificadas¹⁴.

O objetivo deste trabalho é o estudo da atividade catalítica de resina trocadora de cátions comercial (AMBERLYST 15) e a dessa resina modificada por troca com metais como alumínio e zinco, na reação de benzilação de tolueno com álcool benzílico.

EXPERIMENTAL

Materiais

O tolueno (Merck) e o álcool benzílico (Riedel) são produtos comerciais e foram purificados e secos conforme descrito na literatura¹⁵. As pérolas de estireno-divinilbenzeno sulfonadas, AMBERLYST 15, foram adquiridas na forma ácida.

Métodos

As resinas foram purificadas para a retirada de resíduos de monômeros que pudessem estar presentes no material. Para tanto foram lavadas com acetona, água destilada e metanol e, em seguida, foram secas em estufa a 50 ± 2 °C. Posteriormente foram peneiradas em peneirador mecânico, sob leito úmido, lavadas com metanol e

secas em estufa a 50 ± 2 °C. A capacidade de troca da resina foi determinada conforme procedimento descrito na literatura¹⁶.

A troca iônica foi realizada utilizando-se sal de nitrato de alumínio ou zinco. A análise do teor dos metais no material obtido após a troca foi realizada por espectrometria de absorção atômica em um equipamento da Perkin Elmer, modelo 3300. O teor dos metais nas resinas foi calculado por diferença entre aquele remanescente nas soluções e o teor inicial dos mesmos, antes da troca. A análise da área específica foi realizada em aparelho ASAP 2000.

Reações de Alquilação

Em balão de fundo redondo de duas bocas com 25 mL de capacidade, ao qual foi adaptado condensador de refluxo, foram adicionados nesta ordem a resina (0,27 g), o tolueno (16ml, 200 mmol) e o álcool benzílico (1ml, 10mmol). Em seguida, deu-se início à reação, com aquecimento feito através de banho de silicone e temperatura controlada por meio de termômetro imerso no mesmo. Aliquotas de 100 µL foram retiradas a cada hora de reação transcorrida.

Análise Cromatográfica

As aliquotas de reação foram analisadas, para o acompanhamento da formação dos produtos, por meio de cromatografia gasosa em aparelho Varian 3800 com o injetor a 250°C e o detector a 280°C. A programação de temperatura foi de 10°C/min na faixa 80-220°C e 30°C/min na faixa 220-280°C, utilizando como gás carreador o hidrogênio a uma vazão de 2 mL/min. A técnica de injeção usada foi "split" - 1:20 com um volume de injeção de 1,0 µL. A identificação dos produtos foi realizada por co-injeção com padrões ou por acoplamento da cromatografia com fase gasosa, com espectrometria de massas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características da Resina

A caracterização da resina utilizada, AMBERLYST 15, está apresentada na Tabela 1.

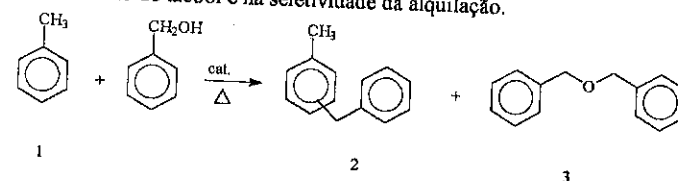
A resina comercial AMBERLYST 15, após peneiramento, forneceu três frações com diâmetro de pérolas > 24 mesh, entre 28 e 32 mesh e entre 32 e 35 mesh. Em virtude das quantidades das duas últimas frações de resina obtidas após fracionamento terem sido muito pequenas, foi decidido que a fração que continha a maior quantidade de pérolas seria a utilizada nas trocas com os metais, isto é, a fração >24 mesh. As análises dos teores de alumínio e zinco, por absorção atômica, indicaram que a troca de metais foi eficiente. Foi verificado que cerca de 25% de grupos sulfônicos presentes na resina sofreram substituição do próton por cátions metálicos.

Tabela 1: Propriedades da resina

PROPRIEDADES	AMBERLYST 15
Composição	Estireno-divinilbenzeno
Estrutura	Macroporosa
Grupo ativo	-SO ₃ H
Capacidade de troca (meq/g)	3,8
Teor de metais (mg/L)	Al ⁺³ = 80,94; Zn ⁺² =326,8
Área específica (m ² /g)	42,6
Volume de poros (cm ³ /g)	0,27
Diâmetro médio de poros (Å)	251

Reações de Alquilação

A representação esquemática da reação do tolueno com o álcool benzílico em presença da resina comercial (AMBERLYST 15) é mostrada no esquema 1. Para esta reação foi observada a influência de parâmetros como temperatura e tipo de catalisador na conversão do álcool e na seletividade da alquilação.



Esquema 1: Reação do tolueno com álcool benzílico

Foi verificado que um aumento na temperatura acarreta um aumento consumo de álcool (Figura 1), após uma hora todo o álcool havia sido consumido quando a reação foi conduzida à temperatura de 100C. Entretanto, à temperatura de 100C há formação de um produto insolúvel no meio que até o momento não foi identificado.

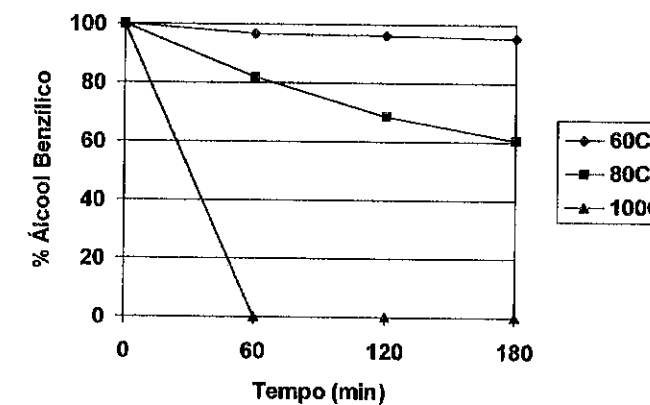


Figura 1: Efeito da temperatura na conversão do álcool benzílico em presença da resina AMBERLYST-15.

A temperatura de escolha para as reações catalisadas com as resinas modificadas foi de 80C. A conversão do álcool está representada na figura 3 e a distribuição dos produtos na figura 4. Os resultados indicam que a conversão com a resina modificada após troca parcial com zinco foi maior e o produto principal da reação foi sempre o éter benzílico e não o produto de alquilação de interesse.

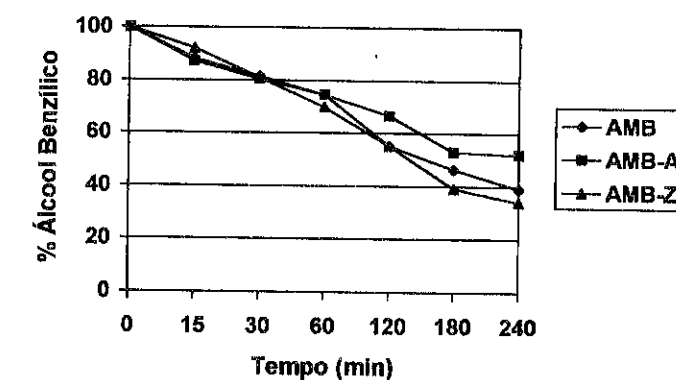


Figura 2: Conversão do álcool benzílico nas reações com o tolueno catalisadas pelas resinas (AMB), (AMB-Al) e (AMB-Zn).

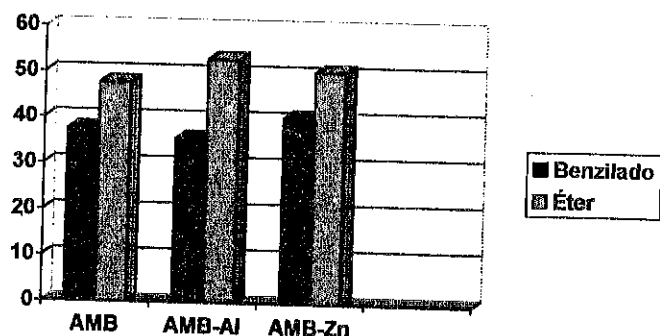


Figura 3: Percentual do produto benzilado e do éter benzílico nas reações do tolueno com álcool benzílico catalisadas pelas resinas AMB, AMB-Al e AMB-Zn.

A formação do éter benzílico em todas as reações realizadas deve estar intimamente relacionada à acidez do catalisador e, provavelmente, à formação de água durante a reação. A água, gerada no meio reacional, coordena com os sítios ácidos (grupos sulfônicos) da resina gerando grupos hidroxônios que são menos ácidos que os primeiros. Cornélis e col.¹⁷ estudaram a reação de tolueno com álcool benzílico catalisada por argila ácida e verificaram que nas condições de reação empregadas, isto é, proporção molar 100/5/0,25g em respectivamente tolueno/álcool/catalisador, e temperatura de 80°C, a conversão do álcool foi de 100% após 45 min., e tendo obtido 30% do produto alquilado. Yadav e col.⁴ estudaram a reação de tolueno com álcool benzílico e cloreto de benzila catalisada por diferentes sólidos ácidos e verificaram que na reação catalisada por zircônia sulfatada (sólido super-ácido), a conversão do álcool após 90 min. de reação, à temperatura de 80°C, foi de 16,68% e obtiveram 31,07% em produto alquilado e 68,93% de éter benzílico. Utilizando como catalisador a argila Filtrol ($H_0 = -6,6$) a conversão foi de 19,26% e sendo 51,56% de produto alquilado e 48,44% de éter benzílico. Na presença da resina AMBERLYST 15 ($H_0 = -2,2$), a conversão foi de 39,6% e sendo 44,05% de produto alquilado e 55,95% de éter benzílico. Olah e col.¹⁸ verificaram que na reação do tolueno com álcool benzílico catalisada pela resina superácida NAFION-H ($H_0 = -12$) e conduzida à temperatura de 90°C o rendimento em produto alquilado foi de 70% e em éter benzílico foi de 5%.

Os resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes aos encontrados por Yadav e col.⁴, isto é, em todos os casos o produto de eterificação foi o produto principal e não o produto de benzilação de interesse. Este fato se deve a baixa acidez da resina nas condições de reação empregadas.

Através da análise por cromatografia em fase gasosa, no caso do benzil-tolueno, verificou-se a formação preferencial de produtos *orto/para* substituídos, de acordo com o esperado para uma reação de substituição eletrofílica aromática (Tabela 2).

Tabela 2: Percentual dos isômeros *o*-, *m*- e *p*- na benzilação do tolueno

	AMBERLYST 15	AMBERLYST 15-Al	AMBERLYST15-Zn
Meta	5,4 %	5,6 %	5,7 %
Orto	42,7 %	41,7 %	41,6 %
Para	51,9 %	52,7 %	52,7 %

Estão em andamento, em nosso laboratório, estudos da modificação da resina por troca com maior teor de cátions de alumínio, zinco e outros metais que confirmam maior acidez ao catalisador e conseqüentemente leve à maior formação do produto de benzilação na reação do tolueno com álcool benzílico.

CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que um aumento da temperatura acarreta um aumento na conversão do álcool. A modificação da resina após troca com zinco levou a uma maior conversão do álcool e seletividade na formação do produto de benzilação de interesse. As resinas trocadoras de cátions são catalisadores promissores tanto para a reação de benzilação como para a formação de éteres aromáticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP e a FUJB pelo auxílio financeiro, à FAPERJ por uma bolsa de apoio técnico à um dos autores e ao IME pelas análises de área específica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- G. A. Olah, G., *Friedel Crafts Chemistry*, John Wiley & Sons; New York, 1973.
- R. Commanneur, N. Berger, P. Jay e P. Kervernal, Eur. Pat 0422986, 1991.
- B. Coq, V. Gourves e F. Figueras, *Appl.Catal.*, 1993, 69.
- G.D.Yadav, D.J.Thorat, e J. Kumbhar, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 529.
- M.C. Brown, S.J. Barlow, D.J. Mc Quarie, J.H. Clark e AP. Kybett, Eur.Pat. 0352878, 1990.
- P. Laszlo & A. Mathy, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 577.
- J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J., Barlow, T.W. Bastok, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1994, 1117.
- C. Cativela, J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, F. Figueras e P. J.Alonso, *J. Catal.* 1992, 394.
- C. Cativela, J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, E. Pires e F. Figueras, *J. Mol. Catal.*, 1993, 305.

10. C. Cativela, F. Figueras, J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, *Tetrahedron Assym.*, **1993**, 223.
11. F. Figueras, C. Cativela, J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, L.C. de Menorval, E. Pires, em *Zeolite and Microporous Crystals*, ed. T.Hatori e T.Hashima, Kodansha-Elsevier, 1994, p.391.
12. T. Cseri, S. Békassy, F. Figueras, S. Rizner, *J. Mol. Catal.*, **1995**.
13. M.M. Silva, C.L. Costa, M.M. Pinto e E.R. Lachter, *React. Polym.*, **1995**, 55.
14. L. Yu, D. Chen, J. Li e P.G. Wang, *J. Org. Chem.*, **1997**, 3575.
15. D.D. Perrin, W.L.F. Amarego e D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1980.
16. F.B. Barreira, Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro.
17. A. Cornélis, C. Dony, P. Laszlo e K.M. Nsunda, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 2903.
18. T. Yamato, C. Hideshima, G.K.S. Prakash e G. Olah, *J. Org. Chem.*, **1991**, 2089.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Influência do Catalisador Base e da Carga no Desempenho de Aditivo a Base de ZSM-5

- Marlon. B. B. de Almeida¹
- Ricardo D. M. Pimenta¹
- Marcelo A. Torem¹

RESUMO

Catalisadores com três patamares de atividade foram avaliados em MAT utilizando cargas de diferentes craqueabilidades: parafínica (RLAM), aromática (BR) e intermediária (REFAP), com e sem aditivo a base de ZSM-5 no nível de 5%. O uso de aditivo resultou em perda de gasolina e no aumento das olefinas na faixa do GLP, isto é, propeno, isobutenos e butenos. O efeito do ZSM-5 foi mais acentuado quando é usado um catalisador de baixa transferência de hidrogênio combinado com carga parafínica.

ABSTRACT

FCC catalysts with three activity levels were evaluated in microactivity test – MAT, using feedstocks with different crackability: paraffinic (RLAM), aromatic (BR) and intermediate (REFAP), with and without ZSM-5 at 5 wt% level. The use of additive resulted in gasoline loss and increase of olefins in the LPG range, propylene, isobutylene and butenes. The effect of ZSM-5 is maximized when a paraffinic feedstock is used in combination with a low hydrogen transfer catalyst.

INTRODUÇÃO

ZSM-5 é uma zeólita da família pentasil com SAR elevado > 20 e pequena abertura de poro (5.5Å), quando comparado com a zeólita Y que apresenta SAR entre 4.0 e 6.0 e diâmetro de poro de 7.4Å. O ZSM-5 é comumente usado incorporado a uma matriz em uma partícula separada, aditivo, em conjunto ao catalisador de craqueamento (FCC). O aditivo a base de ZSM-5 aumenta a octanagem da gasolina¹ devido a sua baixa densidade de sítios ácidos e seletividade de forma para craqueamento de componentes da gasolina, cadeias lineares e monometil ramificadas, levando-os a produtos mais leves. Além disto, o ZSM-5 favorece a isomerização dos produtos do craqueamento de baixa ramificação para alta ramificação. Isto resulta no enriquecimento da gasolina em parafinas ramificadas, olefinas leves e aromáticos que são componentes de alta octanagem. Porém, este aumento de octanagem também provoca perda de gasolina, compensada pela formação de propeno e butenos.

Aditivos a base ZSM-5 vêm sendo usados em unidades de craqueamento catalítico -UFCC desde do início da década passada². Atualmente, cerca de 10% das UFCC's usam estes aditivos visando principalmente o aumento da octanagem da

¹ PETROBRAS/CENPES/DICAT – Divisão de Catalisadores

gasolina, produção de propileno (propeno) para indústria petroquímica e produção de isobuteno para MTBE. Para a PETROBRAS, as refinarias mais indicadas para uso do aditivo são aquelas onde há demanda por propeno (REDUC, RLAM e futuramente REPLAN), e também por GLP (REGAP e REFAP).

O objetivo do presente trabalho é verificar o efeito do catalisador base e do tipo de carga no desempenho de aditivos a base de ZSM-5 a fim de levantar oportunidades do uso de ZSM-5 na PETROBRAS.

EXPERIMENTAL

Um planejamento de experimentos foi realizado tendo como variáveis: tipo de catalisador - Octavision 209 AC, Advance 917 e Conquest 96, com atividades baixa, média e alta respectivamente, tipo de carga (gasóleo) - parafínica (RLAM), aromática (BR) e intermediária (REFAP) e teor de aditivo - 0 e 5%. Um esquema com os experimentos pode ser visto na figura 1.

Os catalisadores comerciais, produzidos na Fábrica Carioca de Catalisadores - FCC S.A. e atualmente em uso em refinarias da PETROBRAS, foram desativados à 788°C / 5h sob atmosfera de 100% de vapor. O aditivo a base de ZSM-5 também sofreu o mesmo processo de desativação. Aliquotas dos catalisadores desativados foram misturados ao aditivo na proporção 95% catalisador / 5% aditivo, resultando em três amostras com aditivo e três sem aditivo. Em seguida foram submetidas ao MAT - teste de microatividade, utilizando as diferentes cargas. As condições experimentais foram as seguintes: temperatura de 520°C, tempo de injeção 30s., WHSV de 20 a 120 h⁻¹ e razão mássica catalisador/óleo de 1.0 a 6.0. Os produtos da reação são analisados por cromatografia gasosa. Os valores de octanagem, RON e MON, foram obtidos através de estimativas a partir da análise cromatográfica do efluente líquido na faixa da gasolina (Modelo de Anderson³).

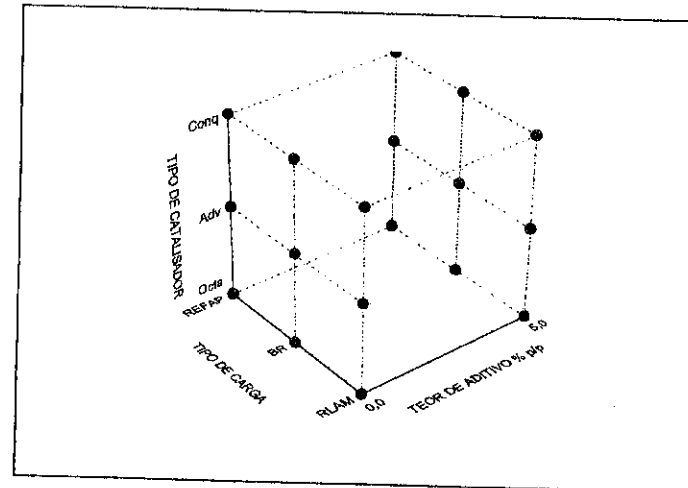


Figura 1 - Planejamento de Experimentos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos catalisadores e do aditivo

As análises químicas e físicas dos catalisadores e do aditivo podem ser vistas na tabela 1. As principais diferenças entre os catalisadores são o teor de terras-raras (TR₂O₃), o teor de matriz ativa e o tamanho de célula unitária. A atividade do catalisador aumenta com o aumento destes fatores.

Tabela 1 - Caracterização dos catalisadores e do aditivo

	Octavision 209	Advance-917	Conquest-96	Aditivo
Al ₂ O ₃ (%)	30.1	36.4	39.4	36.1
TR ₂ O ₃ (%)	0.18	1.91	3.7	< 0.05
Na ₂ O (%)	0.32	0.24	0.36	< 0.05
TCU (nm)	2.452	2.456	2.474	n.a.
Samicro (m ² /g)	242	192	193	23
Sameso (m ² /g)	50	75	108	10
SA (m ² /g)	292	267	300	33
Zeólita / matriz	4.8	2.6	1.8	
Samicro788 (m ² /g)	168	122	117	23
Sames788 (m ² /g)	29	43	62	15
SA 788 (m ² /g)	197	165	179	38

Caracterização das cargas

A caracterização das cargas pode ser vista na tabela 2. A carga RLAM é uma carga mais leve, tipicamente parafínica e possui o maior coeficiente de cargas CCP⁴, que exprime, de um modo geral, a suscetibilidade da carga ao craqueamento catalítico. É, portanto, a mais craqueável do grupo. Já a carga BR, é uma carga naftênica aromática com teor elevado de nitrogênio básico, sendo esta a mais refratária do grupo. A carga REFAP, apesar de possuir um RCR elevado, devido à presença de resíduo atmosférico (RAT), possui craqueabilidade intermediária. A explicação reside no fato desta carga ser produto de *blends* de crus argentinos que são em geral bastante craqueáveis.

Avaliação catalítica

Na tabela 3 são mostradas as diferenças entre os rendimentos com e sem ZSM-5 para conversão de 68%. Os valores dos rendimentos foram obtidos através da modelagem das curvas de rendimentos versus conversão. Os deltas de rendimento de GLP e seus componentes, gasolina e octanagem podem ser vistos nas figuras 2-7.

Tabela 2 - Caracterização da carga

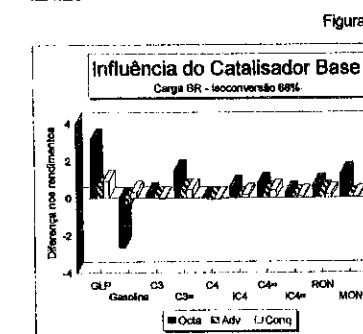
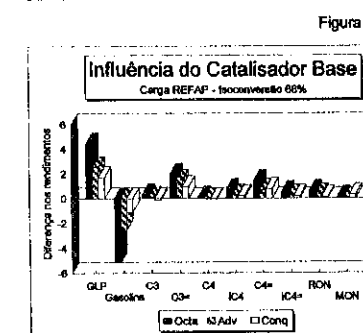
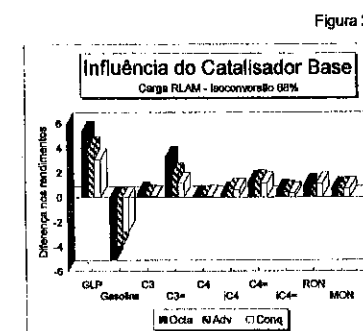
Carga	RLAM Parafínica	REFAP Intermediária	BR Aromática
Densidade 20/4	0.875	0.924	0.935
Grau API	30.2	21.0	19.2
Ponto de Anilina, °C	112.8	93.6	83.3
Enxofre, % p/p	0.12	1.38	0.57
Nitrogênio total, PPM	1030	2400	2835
Nitrogênio básico, PPM	375	495	854
Res. Carbono Ransbottom %p/p	0.58	2.1	0.55
CCP (*)	91	84	80
NMR C-13			
C saturado % p/p	86.9	80.7	82.3
C insaturado % p/p	13.1	19.3	17.7
C arom, H %p/p	4.4	7.4	8.4
C arom, alquil %p/p	2.8	6.3	5.0

(*) - CCP : Coeficiente de Cargas PETROBRAS⁴

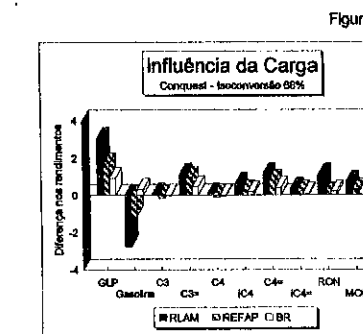
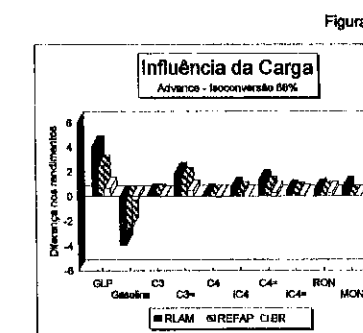
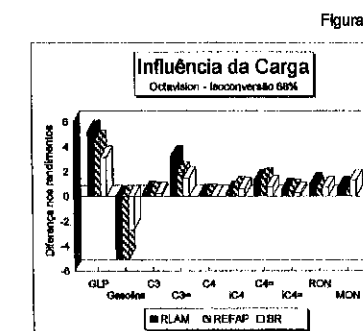
Tabela 3 - Diferença de rendimentos com e sem aditivo

Cargas	Parafínica RLAM			Intermediária REFAP			Aromática BR		
	OCTA	ADV	CONQ	OCTA	ADV	CONQ	OCTA	ADV	CONQ
Conversão (%)	68	68	68	68	68	68	68	68	68
Delta nos rendimentos (%p/p)									
Gás Comb.	0.06	-0.06	-0.17	0.12	0.12	-0.28	0.15	-0.07	-0.11
GLP	5.27	4.04	3.06	4.43	2.49	1.71	3.15	0.66	0.92
C3	0.37	0.13	0.08	0.31	0.09	-0.15	0.25	-0.02	-0.05
C3=	3.21	1.87	1.14	1.93	1.47	0.97	1.48	0.44	0.45
C4	0.07	0.08	0.09	0.11	-0.04	-0.11	0.03	-0.08	-0.05
iC4	0.32	0.66	0.62	0.69	0.29	0.22	0.62	0.02	0.18
C4= total*	1.3	1.3	1.13	1.41	0.69	0.79	0.77	0.29	0.39
iC4=	0.56	0.43	0.34	0.49	0.26	0.2	0.28	0.08	0.09
C3= / C4=total	0.34	0.13	0.01	0.10	0.19	0.04	0.15	0.04	0.00
Gasolina	-5.0	-3.9	-2.8	-5.1	-2.5	-1.1	-2.7	-0.3	0.3
RON GC	1.0	0.5	1.1	0.6	0.3	0.1	0.7	0.3	0.2
MON GC	0.7	0.7	0.7	0.1	0.0	0.3	1.3	0.0	0.1
LCO	0.02	0.76	0.75	-0.5	-0.07	0.39	0.87	-0.06	0.28
Resíduo	-0.02	-0.76	-0.75	0.5	0.07	-0.39	-0.87	0.06	-0.28
Coque	-0.33	-0.07	-0.13	0.58	-0.07	-0.33	-0.64	-0.29	-1.12

(*) - incluindo isobuteno (iC4=).



Figuras 2, 3 e 4 - Influência do Catalisador Base para Cargas: RLAM (2), REFAP(3) e BR(4)



Figuras 5, 6 e 7 - Influência da Carga para Catalisadores octa(5), Adv(6) e Conq(7)

Carga parafínica - RLAM

O uso do aditivo a base de ZSM-5 resultou no aumento de GLP, principalmente nas olefinas, e na perda de gasolina. Os demais produtos praticamente não foram alterados. Os números de octanas tanto MON quanto RON, estimados por cromatografia gasosa, também apresentaram aumento conforme esperado. Tal aumento se deve principalmente ao craqueamento seletivo de olefinas pesadas (C7=+ normais e/ou com pequenas ramificações) resultando em olefinas leves (C5= e C6=) na faixa da gasolina, levando a uma diminuição do peso molecular médio da gasolina. Além disso, ocorre concentração de aromáticos e de ramificados maiores.

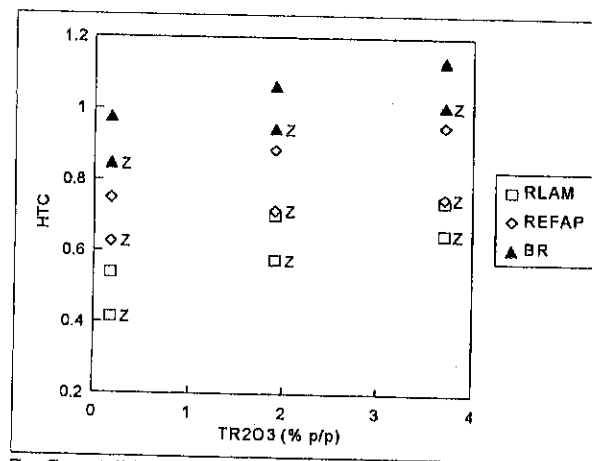
O coeficiente de transferência de hidrogênio⁵ (HTC) pode ser representado como a relação entre as parafinas e as olefinas no GLP. O uso de ZSM-5 diminuiu o HTC (Figura 8), devido à sua menor densidade de sítios ácidos quando comparado com a zeólita Y, desfavorecendo, assim, as reações de transferência de hidrogênio, que são reações bimoleculares e portanto, necessitam de sítios adjacentes. Pela mesma razão, o HTC diminui com a redução das terras raras na zeólita Y. O catalisador Octavision com a adição do aditivo, apresentou maior rendimento de GLP e olefinas do que o Advance, que por sua vez é superior ao Conquest. Estes resultados indicam que o catalisador com baixa transferência de hidrogênio, isto é menor tamanho de cela unitária (TCU) e menor TR₂O₃, permite uma maior ação do ZSM-5.

Carga intermediária - REFAP

Para carga REFAP foram observadas as mesmas tendências que a carga RLAM. Contudo, o efeito do ZSM-5 foi menos acentuado.

Carga Aromática - BR

Para carga BR, as mesmas tendências foram observadas, contudo, em menor extensão do que com as cargas REFAP e RLAM.



Z - Com Aditivo ZSM-5

Figura 8 - Influência da Carga, Catalisador e Aditivo no HTC

O uso do aditivo a base de ZSM-5 resultou no aumento do rendimento de propeno e GLP, perda de gasolina e ganho de octanagem. Os demais rendimentos como coque, gás combustível, LCO e resíduo não são significativamente alterados.

O aumento de terras-raras no catalisador favorece as reações de transferência de hidrogênio, reduzindo assim o efeito do ZSM-5.

Buchanan⁶ mostrou que a redução de parafinas na faixa da gasolina, observada com o uso do ZSM-5, se deve ao craqueamento de olefinas pesadas na faixa da gasolina, especialmente c7+, restando poucas olefinas disponíveis para conversão em parafinas via reações de transferência de hidrogênio. Um esquema simplificado do mecanismo proposto é mostrado na figura 9.

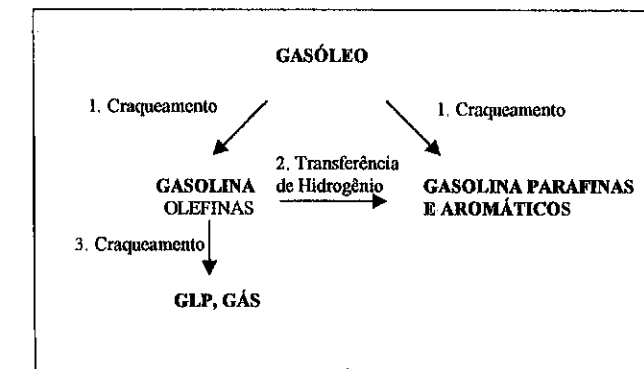


Figura 9 - Esquema Reacional Simplificado

De acordo com este mecanismo, o catalisador com baixa transferência de hidrogênio vai favorecer atuação do ZSM-5 (reação 3), corroborando os resultados obtidos neste trabalho, Octavision > Advance > Conquest.

Este mecanismo também ajuda a elucidar o efeito das cargas. Uma carga mais craqueável e rica em parafinas vai fornecer substrato, olefinas na faixa da gasolina, que vão ser craqueadas pelo ZSM-5 formando olefinas na faixa do GLP.

O efeito do ZSM-5 no craqueamento com carga RLAM (parafínica) foi maior do que com carga REFAP e, por sua vez, superior a carga BR.

Catalisador com baixa transferência de hidrogênio combinado com carga parafínica é a melhor combinação para maximização do desempenho do ZSM-5.

Biswas⁷ mostrou que, em alguns casos, dependendo das limitações operacionais da unidade de FCC, é possível compensar a diminuição do rendimento de gasolina aumentando-se a temperatura de reação. Com isso consegue-se também um incremento adicional de número de octanas devido a formação de aromáticos e olefinas. Porém a maior formação de gás e coque passam a ser limitantes neste tipo de operação.

A perda de gasolina pode ser reduzida utilizando um catalisador mais seletivo a gasolina que o catalisador base em conjunto com o aditivo. Portanto, de acordo com as limitações da unidade e do tipo de carga processada, propriedades do catalisador base podem ser otimizadas, tais como: teor de terras raras, tipo de zeólita, relação zeólita/matriz de modo a se obter os benefícios desejados do ZSM-5.

CONCLUSÕES

Como esperado o uso de aditivo a base de ZSM-5 aumentou o rendimento de GLP, principalmente nas olefinas, reduziu o rendimento de gasolina e aumentou a sua octanagem.

O aumento de terras-raras no catalisador favorece as reações de transferência de hidrogênio, reduzindo assim o substrato, olefinas na faixa da gasolina, para o craqueamento do ZSM-5.

O efeito do ZSM-5 no craqueamento com carga parafínica, RLAM, foi maior do que com carga REFAP, que por sua vez foi superior ao observado com carga aromática, BR, devido à maior quantidade de substrato disponível (olefinas na faixa da gasolina) que vão ser craqueadas pelo ZSM-5, formando olefinas na faixa do GLP.

Catalisadores que proporcionam baixa transferência de hidrogênio, combinado com carga parafínica é a melhor combinação para maximização do desempenho do ZSM-5.

A perda de gasolina pode ser reduzida utilizando um catalisador mais seletivo a gasolina do que o catalisador base, em conjunto com o aditivo.

REFERÊNCIAS

1. Julius Scherzer, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1989**, 31(3), 215-354.
2. A. S. Krishna, C. R. Hsieh, A.R. English, T.A. Pecoraro e C.W. Kuehler, C.W. - *Hydrocarbon Processing*, Nov. **1991**, 59-63.
3. P.C. Anderson, J. M. Sharkey e R.P. Walsh - *Journal of the Institute of Petroleum*, **1972**, Vol 58, Number 560 - pp. 83-94.
4. M.A. Torem, M. F. Cunha, e Aleksitch, V. - *ACS symposium series*, **1994**, 571, 127-136.
5. C.-G. Xie, R.-N. Pan, e Z.-T Li, - *Am. Chem. Soc. Symposium: Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing*, **1994**, Vol. 39 (3), 393.
6. J. S. Buchanan, *Applied Catalysis*, **1991**, Vol 74, 83-94.
7. J. Biswas e E. Maxwell, *Applied Catalysis*, **1990**, Vol 58, 1-18.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE FCC POR TRANSFERÊNCIA DE VANÁDIO INTERPARTÍCULA

Rodolfo E. Roncolato¹
Yiu Lau Lam¹

RESUMO

A contaminação de catalisador de FCC por vanádio via transferência interpartícula demonstrou ser dependente das partículas fonte e absorvedoras de vanádio. A impregnação artificial do catalisador deixa o vanádio mais móvel do que quando a contaminação se dá por uso nas unidades de FCC, ao passo que a presença de níquel ou o grau de cristalinidade da fonte de vanádio não alteram sua mobilidade. O vanádio móvel é constituído de espécies poliméricas de V₂O₅, facilmente redutíveis, responsáveis pelo ataque ao componente zeolítico dos catalisadores. A distribuição do vanádio não se dá uniformemente em toda a massa do sistema catalítico, sendo maior para partículas alcalinas, que contenham terras-raras ou com maior área superficial.

ABSTRACT

Vanadium contamination of FCC catalysts by interparticle transport is dependent on the vanadium source and absorber particles. Artificial impregnation of catalyst generates more mobile vanadium than when the contamination happens in the FCC unit, while that the presence of nickel or the crystallinity degree of the source does not alter its mobility. Mobile vanadium are V₂O₅ polymeric species, that are easily reducible, and that are responsible by the attack of the zeolitic component of the catalyst. Vanadium is not homogeneously distributed in all the catalytic system, but is more attracted by alkaline absorbers and by absorbers that contain rare-earth or have higher specific surface area.

INTRODUÇÃO

Atualmente, há uma tendência geral dos refinadores em craquear cargas cada vez mais pesadas e a PETROBRAS está na mesma situação. Essas cargas¹ 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.

Vanádio reduz a atividade e a seletividade do catalisador de FCC por destruir a zeólita durante o processo de regeneração e promover as reações indesejáveis de formação de gás (H₂) e coque. Assim, embora não seja o único causador da desativação dos catalisadores, o vanádio frequentemente dita a quantidade de catalisador virgem a ser repostas nas unidades de FCC para manter a atividade do leito.

Complexos naturais de vanádio² estão presentes em petróleos pesados na forma de complexos de porfirina. Na unidade de FCC, os complexos se decompõem e os

¹Centro de Pesquisas da PETROBRAS- Divisão de Catalisadores- Rio de Janeiro - RJ

metais se depositam sobre o catalisador. Outra forma de contaminação do catalisador é a transferência de vanádio das partículas mais antigas para as mais recentemente adicionadas ao leito.

A transferência de espécies de vanádio depende das condições do regenerador, tais como: temperatura, pressão parcial de água e oxigênio, presença de óxidos de enxofre e das características dos catalisadores usados. As propriedades da fonte (partículas que liberam as espécies de vanádio) e do adsorvedor, embora igualmente importantes, têm sido menos estudadas.

É consenso² que o vanádio no estado +5 é mais móvel que nos estados de valência menor. Entretanto, a natureza química das espécies responsáveis pela migração ainda está longe de ser conhecida.

O conhecimento do transporte de espécies de vanádio interpartícula pode ajudar na melhor formulação de métodos ou materiais para a sua passivação, viabilizando o craqueamento catalítico de resíduo. Objetiva-se aqui estudar a mobilidade do vanádio entre partículas sólidas com ênfase sobre a influência da fonte e do adsorvedor de vanádio.

EXPERIMENTAL

Os catalisadores de craqueamento usados neste trabalho foram produzidos na FCC S. A., sendo compostos de zeólita Y incorporadas numa matriz de SiO₂-Al₂O₃-caulim.

O enriquecimento em níquel e vanádio dos catalisadores ocorreu pela sua utilização na unidade de FCC da REPLAN (Refinaria do Planalto em Paulínia - SP) ou por impregnação artificial realizada em laboratório. Os catalisadores contendo apenas vanádio foram impregnados no laboratório. A impregnação artificial foi realizada pelo método de Mitchell³, o qual utiliza naftenato de níquel ou vanádio em solução de benzeno. Utilizou-se como materiais sólidos pobres em metais uma trapa de vanádio comercial à base de óxidos de cálcio e magnésio, o próprio catalisador de FCC e um material inerte à base de sílica (sem propriedades de trapeamento). A trapa é um material que reage com o vanádio móvel protegendo a zeólita contida no catalisador.

Os testes de mobilidade do vanádio foram feitos de acordo com o procedimento descrito por Guthrie et al.⁴, misturando-se 80 % em peso dos catalisadores ricos em vanádio com tamanho de partículas maiores do que 270 mesh com 20 % em peso das partículas pobres em vanádio com tamanho menor do que 325 mesh. Após o teste, fez-se a separação das partículas por peneiramento.

A calcinação dos catalisadores após impregnação ou das misturas de partículas ricas e pobres em vanádio ocorreu em leito fixo, a cerca de 800 °C por 5 horas, em atmosfera com vapor de água. Este procedimento visa a simular as condições do regenerador do conversor das refinarias que é onde se dá preferencialmente a transferência e, conseqüente, o ataque do vanádio ao catalisador.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X. A cristalinidade (%Y) e o tamanho da célula unitária (A₀) foram determinadas no difratômetro de raios X da Philips utilizando radiação K α do anodo de cobre. A área específica (SBET) foi determinada por adsorção de nitrogênio a -196 °C pelo método BET na faixa de p/p₀=0,06-0,2. A distribuição do tamanho de partículas foi feita por método a laser por sedimentação no equipamento Malvern. A redução a temperatura programada realizou-se em equipamento da Micromeritics TPD/TPR 2900. Inicialmente, a amostra foi tratada com argônio a 300 °C por 1h. A redução foi feita

passando mistura 5%H₂/Ar a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura desejada. O consumo de H₂ foi calculado pela injeção de pulsos de volume conhecido de H₂. O espectro de UV-DRS foi determinado num espectrômetro Cary 2300. O catalisador sem vanádio submetido ao mesmo tratamento térmico do catalisador com vanádio foi usado como referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - Transferência de Vanádio interpartícula

A distribuição do tamanho, assim como o peso das partículas de catalisador e trapa ou material inerte, foi medida antes e após o teste de mobilidade. O tamanho médio das partículas manteve-se constante sendo de 100 μ m para os catalisadores, 42 μ m da trapa e 48 μ m do material inerte. A proporção de peso (80:20) também manteve-se constante com o peneiramento após o teste de mobilidade.

Na tabela I, estão relacionadas as propriedades dos catalisadores contaminados com níquel e vanádio, por uso em unidade de FCC (E-Cat) e por impregnação artificial seguida de calcinação (IC-Cat-1). Na tabela II, são mostradas as propriedades dos catalisadores com diferentes cristalinidades que foram contaminados por vanádio via impregnação artificial. Os catalisadores-fonte foram analisados antes e após o teste de mobilidade de vanádio tendo como adsorvedor a trapa metálica, o próprio catalisador ou o material inerte.

De modo geral, observa-se que a calcinação dos catalisadores contaminados com níquel e/ou vanádio provocou a queda de cristalinidade, área específica e tamanho de célula unitária (A₀) dos catalisadores. Isto se deve ao fato de que o vanádio depositado⁵ nos catalisadores ataca a zeólita do catalisador, destruindo sua rede cristalina. A destruição da zeólita do CAT-2 pelo vanádio mostrou-se até mais acentuada que a do CAT-1. Isto se deve ao fato que no CAT-2 o teor de vanádio impregnado é maior do que no CAT-1.

1.1- Efeito da fonte de Vanádio

As variáveis da fonte de vanádio estudadas foram tipo de impregnação e grau de cristalinidade, para o mesmo adsorvedor (trapa metálica).

Quando a impregnação se dá artificialmente (tabela I), o vanádio mostra mobilidade (61%) bem maior do que a partir do E-cat (27%). Alguns autores² correlacionam a atividade ou mobilidade do vanádio com seu estado de oxidação. No estado de oxidação +5 o vanádio apresenta maior mobilidade ao passo que nos estados +3 ou +4 este estaria estático. No processo de FCC, o catalisador passa repetidamente por um processo cíclico de absorção de vanádio na seção de reação, com atmosfera redutora, e em seguida é direcionado para a seção de regeneração, com atmosfera oxidante. Já quando a contaminação se dá artificialmente pelo método Mitchell³, a impregnação ocorre de uma só vez e a calcinação se faz em atmosfera oxidante. Nesta atmosfera o vanádio adsorvido ao catalisador é oxidado a V₂O₅ e na presença de vapor de água transformado em ácido vanádico, como mostram as reações:

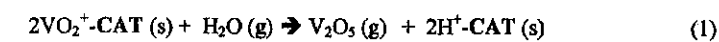


TABELA I
PROPRIEDADES DOS CATALISADORES CONTENDO NÍQUEL E VANÁDIO

Comp. Quím.	E-CAT ou IC-CAT-1					
Na ₂ O- p%	0,48					
TR ₂ O ₃	1,25					
Al ₂ O ₃	36,5					
SiO ₂	59,5					
Ni- ppm	4191					
MISTURAS	E-CAT + TRAPA		E-CAT + INERTE		IC-CAT-1 + TRAPA	
antes/após transferência	E-CAT antes	E-CAT após	E-CAT antes	E-CAT após	IC-CAT antes	IC-CAT após
Código	SD0671	SD2523	SD0671	SD2526	SD2283ID	SD53506D
V- ppm (% transferido)	3195	2321 (27)	3195	3051 (5)	3200	1250 (61)
%Y (% retenção)	30	20 (67)	30	20 (67)	26	16 (62)
A ₀ (A)	24,28	24,26	24,28	24,28	24,24	24,22
SBET (m ² /g) (% retenção)	137	119 (87)	137	106 (77)	121	84 (69)

E-CAT- catalisador de equilíbrio da unidade de craqueamento catalítico da REPLAN.
IC-CAT-1- catalisador impregnado artificialmente com Ni e V e calcinado.

TABELA II
PROPRIEDADES DOS CATALISADORES CONTENDO APENAS VANÁDIO

C. Quím.	I(C)-CAT-2							
Na ₂ O- p%	0,48							
TR ₂ O ₃	1,91							
Al ₂ O ₃	36,7							
SiO ₂	59,4							
MISTURAS	I-CAT-2 + TRAPA		I-CAT-2+CAT-2*		I-CAT-2 + INERTE		IC-CAT-2 + TRAPA	
antes/após transf.	I-CAT-2 antes	I-CAT-2 após	I-CAT-2 antes	I-CAT-2 após	I-CAT-2 antes	I-CAT-2 após	IC-CAT-2 antes	IC-CAT-2 após
Código	SD2529	SD2530	-	SD56875p	SD2529	SD2532	SD2522ID	SD53505D
V- ppm (% transf.)	4723	1894 (60)	20000	11800 (41)	4723	4432 (6)	5500	2250 (59)
%Y (% retenção)	40	12 (30)	40	~ 0	40	~ 0 (0)	13	~ 0 (0)
A ₀ (A)	24,49	24,23	24,49	-	24,49	-	24,22	-
SBET (m ² /g) (% retenção)	267	82 (30)	267	36 (13)	267	46 (17)	77	38 (49)

I-CAT-2- catalisador impregnado artificialmente com V.
IC-CAT-2- catalisador impregnado artificialmente com V e calcinado.
*Proporção da mistura: 25 % I-CAT-2 + 75 % CAT-2.

Avaliou-se, também, o efeito do grau de cristalinidade dos catalisadores contaminados na mobilidade do vanádio. A influência da cristalinidade (tabela II) foi verificada fazendo-se o teste de mobilidade com catalisador logo após a impregnação de vanádio (I-CAT-2) ou com posterior calcinação a vapor a 800 °C por 5h (IC-CAT-2). Esta calcinação posterior reduziu drasticamente a cristalinidade e área do catalisador, para cerca de 30 % do valor original, além do tamanho da célula unitária. A mobilidade do vanádio apresentou-se igualmente intensa independentemente do grau de cristalinidade do catalisador-fonte. Isto sugere que, o vanádio que destruiu a zeólita do catalisador durante a calcinação que foi feita após a impregnação, ainda continua móvel ou ativo para novos ataques. No entanto, quando o vanádio reage com a trapa, forma-se um composto estável que provoca sua imobilização ou passivação. Isto foi comprovado impregnando-se vanádio diretamente na trapa, calcinando-se para promover a reação de ambos, e em seguida fazendo-se o teste de mobilidade usando como absorvedor o CAT-2. Observou-se que apenas 6 % do vanádio foi removido, ao passo que, quando o vanádio foi impregnado no catalisador e feito o mesmo teste (tabela II), 41 % do vanádio ainda continuou móvel.

Pela mobilidade demonstrada pelo vanádio de cerca de 60 % nos sistemas sem (tabela II) e na presença de níquel (tab. I), para catalisadores impregnados e calcinados, pode-se afirmar que possíveis interações entre os metais, conforme sugere a literatura⁶, não afeta a mobilidade do vanádio neste sistema.

1.2 - Efeito do absorvedor de Vanádio

O tipo de absorvedor alterou significativamente a mobilidade do vanádio. Para o catalisador de equilíbrio (tabela I) a trapa metálica absorveu cerca de 27 % do vanádio, ao passo que o material inerte apenas 5 %. Para o catalisador impregnado artificialmente (tabela II) a trapa absorveu cerca de 60 % do vanádio contido no catalisador, o próprio catalisador absorveu 41 % e o material inerte, apenas 6 %. Assim, observa-se que a distribuição de vanádio não se dá por igual em toda a massa, mas que ocorre em função da afinidade deste pelo absorvedor. A maior capacidade de absorção de vanádio pelo catalisador em relação ao material inerte deve-se, provavelmente, ao fato de o mesmo ter área específica maior do que o inerte, além de possuir certa quantidade de terras-raras, pelas quais o vanádio também tem afinidade⁷. Já a trapa, pelo seu caráter alcalino, tem grande poder de atração do vanádio, cujas espécies têm caráter ácido. A formação de vanadatos é favorecida a partir de 677 °C:



A área específica do catalisador no sistema com trapa foi mais preservada do que no sistema com material inerte, devido, provavelmente, à menor quantidade de vanádio disponível para o ataque do catalisador. Isto sugere que a velocidade de transferência de pelo menos parte da espécie de vanádio, devido à alta atração da trapa, é maior do que a velocidade de ataque à zeólita do catalisador.

2 - Espécies de vanádio transferidas

2.1- Resultados de TPR

Na figura 1, mostram-se os perfis de TPR de catalisadores impregnados somente com vanádio antes e após o teste de mobilidade (extração pela trapa metálica).

A amostra SD2529, que não sofreu calcinação a vapor após impregnação, mostrou um pico principal de consumo de H₂ a 500 °C -550 °C, seguido por outro na faixa de 700 °C. O primeiro pico foi praticamente removido após a transferência de vanádio (SD-2530). A redução do consumo de H₂ pode ser devida à perda de V₂O₅ por transferência e/ou a um aumento da dificuldade de redução de várias outras espécies do catalisador resultante da calcinação a alta temperatura realizada no teste de mobilidade.

Quando o catalisador é calcinado no vapor após impregnação (SD2522ID), observou-se uma banda larga de absorção, sugerindo a presença de espécies com vários graus de interação com o catalisador⁸. A temperatura máxima aumentou de 558 °C para 616 °C, sugerindo maior dificuldade de redução. Mais uma vez, após o teste de mobilidade (SD-53505D), a região de 500 -500 °C mostrou redução em intensidade.

Na figura 2, mostram-se os perfis do E-Cat antes (SD-0671) e após (SD-2523) o teste de mobilidade. Pode-se observar que o pico de consumo de H₂ a baixa temperatura (500-550 °C) é suficientemente destacado da outra região de consumo. Entretanto, diferentemente dos exemplos anteriores, esse pico somente é uma fração menor do consumo total de H₂. Da mesma forma, esse pico diminui em intensidade após a transferência.

Assim, os resultados de TPR indicam que as espécies de vanádio de fácil redução é que estão sendo removidas. A maior presença destas espécies no caso de impregnação artificial justifica a maior mobilidade do vanádio que no caso do E-cat.

2.2 Resultados de UV-DRS

Resultados de UV-DRS, mostrados na figura 3, complementam a informação sobre as espécies de vanádio móveis. No E-Cat, observam-se duas regiões de absorção: uma banda de 200 - 300 nm, correspondendo⁸ ao vanádio no estado +5 e outra banda, muito larga e intensa, que inicia ~400 nm, estendendo-se além de 700 nm, que pode ser atribuída ao vanádio no estado +4.

Após o teste de mobilidade, ambos os sinais diminuem drasticamente. A redução da banda larga do V⁺⁴ pode ser interpretada por sua oxidação a V⁺⁵ durante a calcinação a 800 °C em ambiente oxidante. A banda em 200-300 nm ficou mais estreita com a intensidade, decrescendo rapidamente quando o comprimento de onda ultrapassou 200 nm. Em geral, a literatura⁸ indica que essa região corresponde à forma polimérica de V₂O₅, sendo que quanto maior o grau de polimerização maior o comprimento de onda. Assim, pode-se inferir que a extração ocorre pela perda de polímeros de V₂O₅ com maior tamanho de agregado, confirmando resultados de literatura² que atribuem maior mobilidade ao vanádio quando no estado de oxidação +5.

CONCLUSÕES

Para impregnação artificial, a mobilidade do vanádio mostrou não ser afetada pela presença concomitante do níquel ou pelo grau de cristalinidade dos catalisadores. No entanto, o vanádio apresenta diferente mobilidade dependendo de como é adicionado ao catalisador, se pelo uso nas refinarias ou por impregnação artificial pelo método Mitchell. Por impregnação artificial, a mobilidade do vanádio é cerca do dobro do valor obtido no processo de FCC. O vanádio móvel é constituído de espécies poliméricas de V₂O₅, facilmente redutíveis, responsáveis pelo ataque ao componente zeolítico dos catalisadores. A distribuição do vanádio não é uniforme para todas as partículas do sistema catalítico. Verificou-se maior afinidade do vanádio por partículas com caráter alcalino (típico para trapas de vanádio), contendo terras-raras ou com maior área específica.

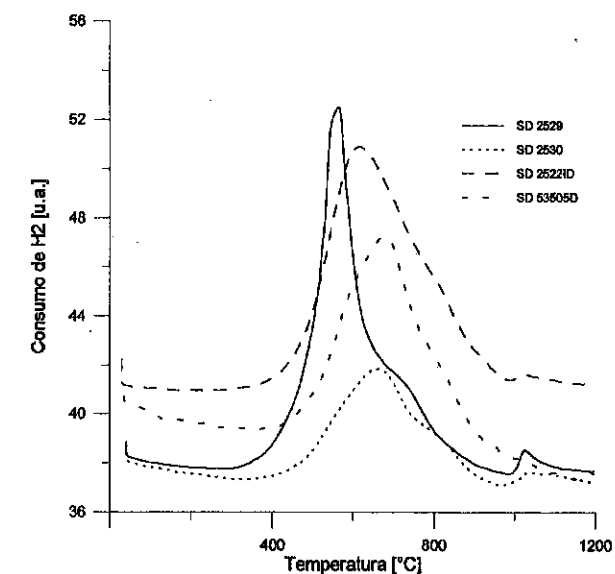


Fig. 1 - Perfil de TPR dos catalisadores artificialmente impregnados antes (SD-2529 e SD-2522ID) e após (SD-2530 e SD-53505D) transferência de vanádio.

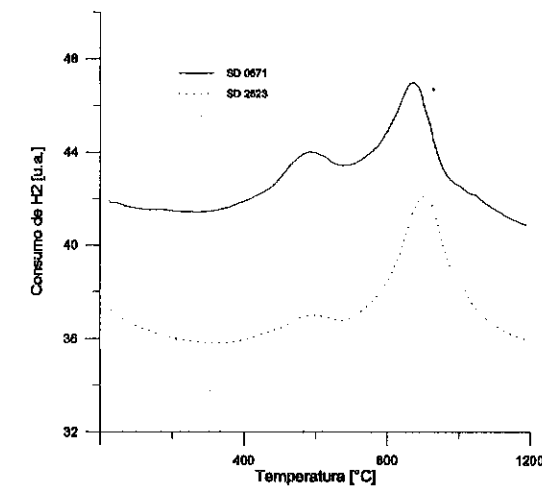


Fig. 2 - Perfil de TPR do E-Cat antes (SD-0671) e após (SD-2523) transferência de vanádio.

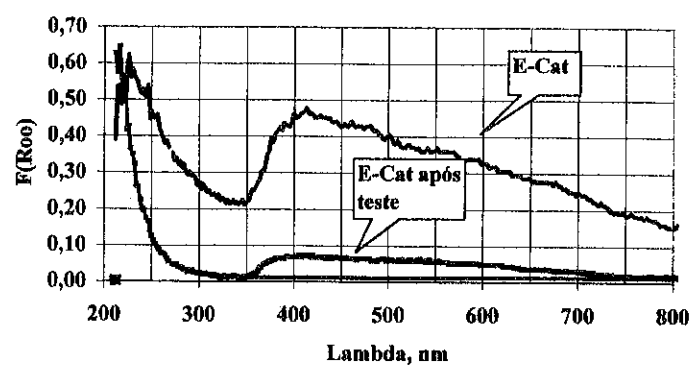


Fig. 3- Espectro de UV-DRS do E-Cat.

REFERÊNCIAS

1. U. Alkemade & S Paloumbis, *Studies Surf. Sc. Catal.*, 1996, 100, 339.
2. R. F. Wormsbecher, A. W. Peters e J. M. Maselli, *J. Catal.*, 1986, 100, 130.
3. B. R. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, 209.
4. C. F. Guthrie et col., *US Pat.* 5.260.240, 1993.
5. R. E. Roncolatto & Y. L. Lam, em *Anais do 9º Cong. Bras. Catálise*, 1997, v. 2, p. 299.
6. S. J. Yang, Y. W. Chen & C. Li, *Applied Cat. A: Gen.*, 1994, 117, 109.
7. M. L. Occelli, *ACS Symp. Ser.*, 1991, 452, 343.
8. C. A. Trujillo et alii, *J. Catalysis*, 1997, 168, 1.

KINETIC STUDIES OF TAME FORMATION FROM METHYL BUTENES USING A STRONG ACID CATION EXCHANGE RESIN (Amberlyst® 35)

· Michael R. Ladisch¹
 · Richard Hendrickson¹
 · Mark T. Vandersall²
 · Stephen G. Maroldo²

Resumo

A síntese industrial de compostos oxigenados para gasolina tais como o Metil-Tercio-Butil-Éter (MTBE), assim como Tercio-Amil-Metil-Éter (TAME), atualmente é conduzida através do uso de catalisadores sólidos do tipo trocador iônico de ácido forte, como exemplo o catalisador Amberlyst® 15 Wet. A reação de síntese de ambos os compostos MTBE e TAME é uma catálise ácida de um álcool (metanol) e uma olefina, porém a reação de formação do TAME, apresenta uma complicação adicional de isomerização que pode ocorrer entre os dois metil butenos reativos, denominados 2-metil-1-buteno (2M1B) e 2-metil-2-buteno (2M2B). Estudos publicados anteriormente mostraram que os resultados obtidos com um novo catalisador denominado Amberlyst® 35 Wet desenvolvido pela Rohm and Haas Company, possui uma maior e substancial atividade na síntese do MTBE do que com o catalisador anterior Amberlyst® 15 Wet e por isso pode ser considerado em alguns casos capaz de converter 98% de Isobuteno ou mais¹. Resultados de estudos anteriores apresentados no 8º Seminário de Catálise do IBP Instituto Brasileiro de Petróleo mostraram que o Amberlyst® 35 Wet é substancialmente mais ativo do que o Amberlyst® 15 Wet na reação de formação do TAME². Este trabalho foi estendido usando estudo de reator diferencial para se determinar a taxa inicial da constante cinética e a energia de ativação de Arrhenius para ambos catalisadores, os resultados são apresentados e discutidos neste trabalho.

Abstract

The industrial synthesis of gasoline oxygenates such as methyl tertiary-butyl ether (MTBE) and tertiary-amil methyl ether (TAME) is presently carried out using strong acid ion exchange catalysts, such as Amberlyst® 15. Both the MTBE and TAME synthesis reactions involve the acid-catalyzed addition of an alcohol (methanol) to an olefin, but the TAME reaction offers the additional complication that isomerization can occur between the two reactive methyl butenes, namely 2-methyl-1-butene (2M1B) and

¹ Laboratory of Renewable Resources Engineering, Purdue University

² Rohm and Haas Company, Research Laboratories

2-methyl-2-butene (2M2B). Previously published results have shown that a new catalyst introduced by Rohm and Haas Company, Amberlyst® 35 Wet catalyst, has substantially higher activity in the MTBE reaction than Amberlyst® 15, and can be used to facilitate isobutene conversions of 98%, or higher, in some cases¹. Results presented at a previous IBP Instituto Brasileiro de Petróleo Seminar showed that Amberlyst® 35 is also substantially more active than Amberlyst® 15 for the TAME reaction². This work has been extended by using differential reactor studies to determine the initial kinetic rate constants and the Arrhenius activation energies for both catalysts. These results are presented here.

Introduction

Our previously presented work examined the effect of catalyst on the reaction rates and found that although the TAME kinetics were substantially faster with Amberlyst® 35, both catalysts gave the same TAME conversion under conditions where the reaction conversion was limited by chemical equilibrium (e.g., low flow rates and/or high temperatures)². These maximum conversions ranged from 77% at 60 °C (140 °F) to 68% at 74 °C (165 °F) using a feed with a methanol/2M2B molar ratio of 1.6. With a lower feed molar ratio of 1.06, the conversions ranged from 72 to 62% over the same temperature range.

In 1995, Piccoli and Lovisi reported kinetic and equilibrium data for the TAME reaction with respect to Amberlyst® 15³. The rate of formation of TAME from 2M1B was about 10 times higher than 2M2B at temperatures ranging from 50 to 80 °C (122-176 °F). Calculation of thermodynamic equilibrium constants using UNIFAC showed K_a for 2M1B is also about 10 times higher for 2M1B than for 2M2B. While both the reaction rate and the equilibrium conversion are higher for 2M1B than for 2M2B, 2M1B readily isomerizes to 2M2B at the conditions of TAME formation, with 2M2B being the thermodynamically favored species. At equilibrium, the mole ratio of 2M2B:2M1B is estimated to be on the order of 24:1 in a TAME reaction system.

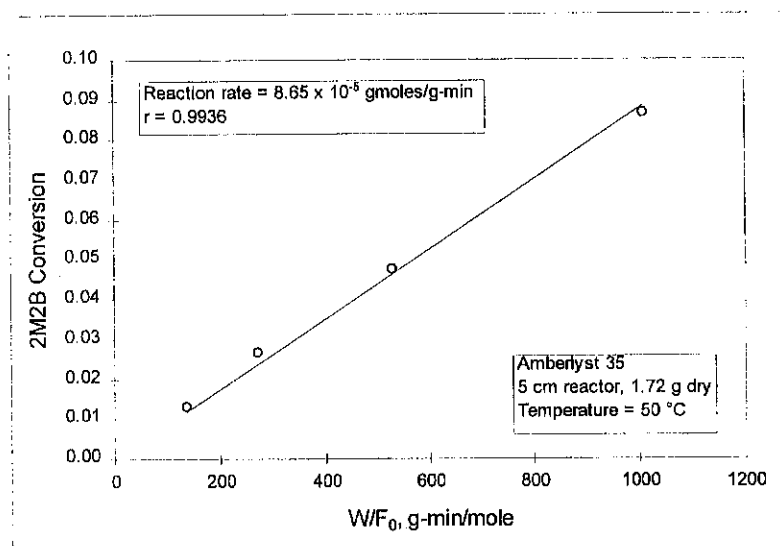
Because this isomerization takes place simultaneously with the etherification reaction, and because the 2M2B isomer is thermodynamically more favored, we decided to initiate the present reaction rate studies using a reaction feed mixture containing only one reactive C₄ olefin, namely 2M2B. A series of plug-flow reactor runs were carried out using a feed of 2M2B and methanol at temperatures ranging from 40 to 74 °C (104-165 °F), and with a methanol/olefin molar ratio of 1.05.

Experimental

The catalysts used in this study were Amberlyst® 15, which has an acid capacity of 4.7 meq/g (minimum), and Amberlyst® 35, which has an acid capacity of 5.2 meq/g (minimum). The differential reactor studies were carried out using a 10.8 mm i.d. x 5 cm long 316 stainless steel reactor, packed with 4.6 mL of catalyst which had been pre-equilibrated in methanol prior to packing by the tap and fill method. Sintered stainless steel frits (10 µm pores) were used for catalyst bed retention. The feed was supplied from a small gas cylinder that was purchased premixed with the desired feed composition. For all experiments reported here, a feed composition of 23.7% 2-methyl-2-butene (2M2B), 64.9% 2-methyl-butane, and 11.4% methanol was used. This composition has a methanol/2M2B molar ratio of 1.05 and is fairly representative of industrial TAME operations. The feed was pumped as a liquid under pressure through a pre heater and the reactor, both of which were immersed in a thermostated water bath for isothermal operation. Runs were carried out at temperatures of 40, 50, 60, and 70 °C. A back-pressure check valve following the reactor was set at 150 psig to maintain the reactor feed in the liquid phase. Mass feed rates to the reactor ranged from 0.5 to 3.9 g/min which corresponded to LHSV's of 10.9 to 82.8. Samples of the reactor effluent were collected in a low temperature cold trap and analyzed offline by GC using a 2 mm i.d. x 2 m long GC column packed with 80 to 100 mesh Porapak Q coated with 5% Carbowax 20M.

The analysis of the data was carried out using a methodology that has been previously published⁴. As shown in Figure 1, the fractional conversion of 2M2B to TAME was plotted as a function of W/F_0 (the ratio of catalyst dry weight to the inlet molar flow rate) and gave a linear plot over the entire flow rate range for isothermal runs at 40 and 50°C. The slopes of these lines were calculated to determine the initial reaction rates.

Figure 1. Differential reactor operation for Amberlyst® 35 at 50 °C.



At 60°C, the conversion measured at the slowest flow rates (0.5 g/min) resulted in visible deviation from linear behavior indicating that the reactor was no longer operating in a differential mode. The data under these flow conditions were therefore not used in the calculation of the initial conversion rates. At 70°C, only the highest flow rates (2.0 and 3.9 g/min) gave linear plots of the conversion rate.

The evaluation of Amberlyst® 35 was also carried out in a 10 cm long bed in order to test for mass transfer effects. The volume of this reactor was 9 mL, with a dry catalyst weight of 3.5 g. The results were essentially equivalent to those for the 5 cm reactor and for all subsequent work, the 5 cm reactor was used.

Following the tests with Amberlyst® 35, similar tests in the 5 cm reactor were carried out with Amberlyst® 15 catalyst. The packing weight for this catalyst was 1.67 g. The results for both catalysts are shown in Table I.

Table I. Initial TAME reaction rates for Amberlyst® 15 and Amberlyst® 35 catalysts.

Temperature °C	gmoles/g-min		gmoles/equiv-min	
	Amberlyst® 15	Amberlyst® 35	Amberlyst® 15	Amberlyst® 35
40	2.00×10^{-5}	2.93×10^{-5}	4.51×10^{-3}	5.69×10^{-3}
50	5.87×10^{-5}	8.65×10^{-5}	13.3×10^{-3}	16.8×10^{-3}
60	16.2×10^{-5}	24.4×10^{-5}	36.5×10^{-3}	47.3×10^{-3}
70	44.8×10^{-5}	56.6×10^{-5}	101×10^{-3}	110×10^{-3}

Discussion

Comparison of the initial reaction rates for both catalysts, either as a function of catalyst weight, or per equivalents of acid sites, indicate that Amberlyst® 35 is substantially more active than Amberlyst® 15 under these conditions, giving a reaction rate that is 24 to 47% higher on an equal weight basis. The largest differences occur at the lowest temperatures. Similar differences in catalyst activity had been previously found for the MTBE reaction. These results indicate that for MTBE and TAME processes that operate in a mode in which the overall process conversion is limited by the reaction kinetics, the use of Amberlyst® 35 can offer clear advantages of increased conversion and oxygenate yield. For processes that are capable of achieving conversions that are limited by the thermodynamic equilibrium for the reaction, the use of a more active catalyst such as Amberlyst® 35 may allow operation at lower average process temperatures. Because the MTBE and TAME reactions are exothermic, the equilibrium conversion increases at lower temperatures, and higher oxygenate conversion and yield should result. In addition, running the process at lower temperature can result in an increase in the catalyst lifetime.

It is also instructive to use the kinetic constants in an Arrhenius plot to determine the energy of activation for this reaction. The plot is shown in Figure 2 and the Arrhenius parameters are listed in Table II. The kinetic rate constants for both catalysts gave good fits in this plot with similar activation energies calculated for each catalyst, although the activation energy for Amberlyst® 35 is approximately 700 cal/gmole lower than for Amberlyst® 15.

Figure 2. Arrhenius plot for Amberlyst® 15 and 35 for the TAME reaction.

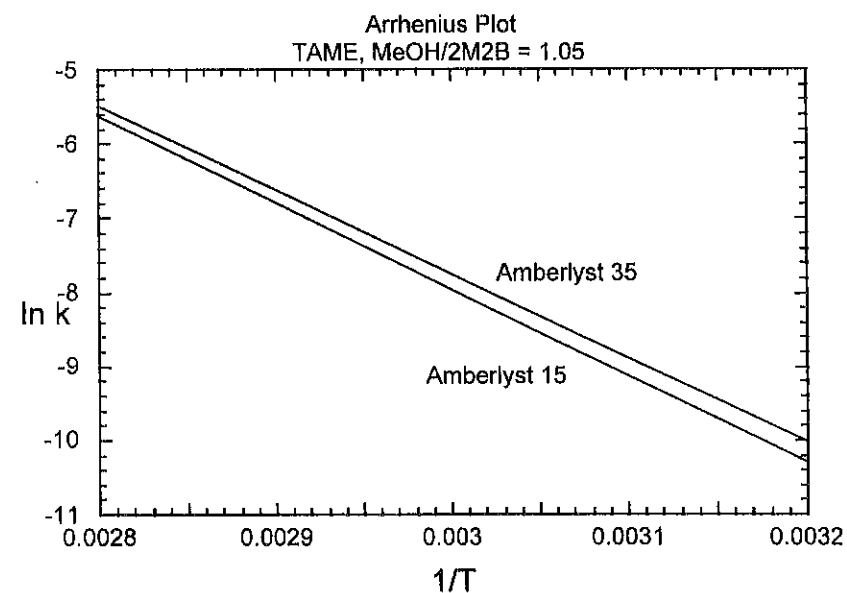


Table II. Arrhenius plot fit parameters for the TAME reaction.

Catalyst	E_a , cal/g-mole	k_0 , liter/eq-sec
Amberlyst® 15	23210	5.78×10^{11}
Amberlyst® 35	22510	2.46×10^{11}

It is interesting to note that the Arrhenius pre-exponential factor (k_0) for Amberlyst® 35 is approximately a factor of two lower than that for Amberlyst® 15. Because the pre-exponential factor is related to the entropy of activation (ΔS^\ddagger) for the reaction transition state complex, these data suggest that the structural arrangement of the reaction intermediate (protonated olefin) may be substantially different with Amberlyst® 35 than with Amberlyst® 15. It is known that the MTBE (and by analogy, TAME) reactions have transition states that involve several sulfonic acid sites of the

acid catalyst. It is also known that, in addition to having a higher acid site density, the acid groups of Amberlyst® 35 are substantially more acidic than their counterparts in Amberlyst® 15⁵. Together, these data suggest that the cooperative behavior of the acid groups in the transition state complex may be significantly different between the two catalysts. Further work in this area may therefore lead to a better understanding of the fundamental aspects of the microkinetics of the acid catalyst in this reaction and thereby provide clues both to the optimization of the commercial oxygenate processes as well as to the development of improved catalysts.

References

1. M.R. Ladisch, R.L. Hendrickson, M.A. Brewer, and P.J. Westgate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993), 1888-1894.
2. M.T. Vandersall and M.R. Ladisch, "Synthesis of TAME Using Solid Acid Catalysts", presented at the 8th IBP Brazil Catalysis Seminar, September 1995, Nova Friburgo, RJ.
3. R.L. Piccoli and H.R. Lovisi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995), 510-515.
4. M. Voloch, M.R. Ladisch, and G.T. Tsao, *Reactive Polymers*, 4(1986), 91-98.
5. E.G. Lundquist and K. Beshah, "The Acidity of Strong Acid Polymeric Catalysts Measured Using Solid State ¹³C NMR", presented at the 213th Annual Meeting of the Am. Chem. Society, April 1997, San Francisco, CA.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Investigação da Influência do Suporte γ -Al₂O₃ sobre o Comportamento Catalítico do Iridio na Hidrogenação do Tolueno

Ricardo da Silva Barros¹
Gilberto Marques da Cruz²
David dos Santos Cunha¹

INTRODUÇÃO

Extensas pesquisas foram feitas para caracterizar a interação metal-suporte¹, entretanto, somente nos últimos anos, informações quantitativas sobre a natureza e a estrutura da interface metal-suporte começaram a surgir². Tais informações têm sido obtidas através do emprego da técnica de EXAFS em clusters de Ir (Ir₄ e Ir₂) suportados sobre γ -Al₂O₃ com estrutura aproximadamente uniforme e bem definida. Nesses trabalhos, a reação de hidrogenação do tolueno é empregada como reação sonda, isto porque a frequência de rotação da reação é afetada pela natureza eletrônica do metal suportado³ e tal reação ocorre a baixas temperaturas, inferiores a 100°C, o que ajuda a manter os clusters metálicos intactos e estáveis durante a reação.

O objetivo deste trabalho é mostrar que a variação da frequência de rotação da reação de hidrogenação do tolueno, sobre catalisadores Ir/ γ -Al₂O₃ com diâmetros médios das partículas metálicas compreendidos entre 0.8 e 2.4 nm, é devida ao efeito do suporte alumina.

PARTE EXPERIMENTAL

O método de preparação e os tratamentos térmicos dos catalisadores são idênticos àqueles já apresentados em trabalho anterior⁴. Foram utilizadas três aluminas diferentes: AR (224 m²/g); BR (260 m²/g) e DR (150 m²/g) e sílica aerossil: SR (200 m²/g). Os catalisadores foram caracterizados por: quimissorção de H₂ (QH) a 20°C e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e foram testados na reação de hidrogenação do tolueno (em fase gasosa) à pressão atmosférica, utilizando-se um microreator dinâmico diferencial. As amostras foram ativadas (H₂/400°C/1 h) e a reação foi acompanhada por cromatografia gasosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta o comportamento da frequência de rotação na reação de hidrogenação do tolueno sobre os diferentes catalisadores, em função da fração exposta do Ir (FE). Os valores de energia de ativação aparente encontrados com os catalisadores Ir/ γ -Al₂O₃ (38-47 kJ/mol) e Ir/SiO₂ (40 kJ/mol) são praticamente idênticos àqueles encontrados na literatura³, o que assegura a correção das medidas cinéticas.

¹ INPE – Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – Cachoeira Paulista/SP

² FAENQUIL – Departamento de Engenharia de Materiais – Lorena/SP

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram claramente uma forte dependência da frequência de rotação em relação à fração exposta do metal, podendo-se constatar que o valor de F.R. diminui de até dez vezes quando da existência de pequenas partículas de Ir sobre a alumina. O valor normal da F.R. dessa reação a 60°C pode ser considerado aquele obtido com o catalisador suportado sobre sílica (04/SR). Este mesmo valor, quando dos materiais suportados sobre alumina, somente é encontrado quando a fração exposta do metal é inferior a 0,5; para valores superiores a F.R. decai rapidamente.

Tabela 1 – Valores de frequência de rotação (F.R.) a 60°C na reação de hidrogenação do tolueno

Catalisador	%Ir	número de impregnações	\bar{d}_{pMET} (nm)	FE	F.R. (s ⁻¹)
01/AC ₁	1.0	1	0.8	1.0	0.002
04/AC ₂	4.0	1	1.0	0.98	0.003
02/DR	2.0	1	1.3	0.71	0.005
04/AR	4.0	1	-	0.87	0.010
04/BR	4.8	1	1.4	0.73	0.009
13/BR	13.6	1	1.8	0.56	0.009
10/DR	10.0	1	2.4	0.51	0.018
21/BR	21.0	2	2.4	0.49	0.019
30/AR	30.0	3	-	0.42	0.020
04/SR	4.0	1	-	0.47	0.019

A pressão do tolueno foi mantida em 16,6 Torr e a de hidrogênio em 67 Torr

Os resultados discutidos acima não podem ser utilizados para concluir que a reação de hidrogenação do tolueno se comporta como sendo sensível à estrutura do Ir, já que a diminuição observada da F.R. é devida à interação do suporte alumina sobre os átomos superficiais de Ir, a qual aumenta quando o tamanho das partículas metálicas diminui. Tal conclusão é semelhante àquelas apresentadas por Alexeev e Gates³, quando da hidrogenação do tolueno sobre Ir/ γ -Al₂O₃, e por Cunha e Cruz⁴, quando da hidrogenação do benzeno sobre Ir/ γ -Al₂O₃ e Ir/SiO₂.

REFERÊNCIAS

- Joyner, R.W., Pendry, J.B e Saldin, K., Surf. Science, 1984, 138, 84.
- Koningsberger, D.C. e Gates, B.C., Catal. Letters, 1992, 14, 271.
- Alexeev, O. e Gates, B.C., J. Catal., 1998, 176, 310.
- Cunha, D.S. e Cruz, G.M., Anais do 8º Sem. Bras. de Catálise, 1995, vol. 2, 009.

Desativação de Catalisadores durante a Desidrogenação de n-alcenos em Condições de Equilíbrio Químico

Donato A. G. Aranda, Alexandre J. M. Vieira, Krishnaswamy Rajagopal

Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

A desativação é um aspecto importante a ser considerado na seleção de catalisadores, uma vez que influencia o tempo de vida útil e os custos relativos à regeneração. A formação de coque é a principal causa de desativação de catalisadores nos processos petroquímicos e ocorre de forma relativamente rápida (segundos a horas). A compreensão do mecanismo de formação de coque e sua composição pode possibilitar a minimização do problema.

A formação de coque é iniciada assim que os catalisadores são expostos ao contato com os hidrocarbonetos. A maior estabilidade frente à desativação por coque nos catalisadores Pt-Sn é explicada na literatura como função de uma maior mobilidade ou menor formação de coque sobre as partículas bimetalicas quando comparado com a platina¹. Entretanto, alguns resultados da literatura mostram que catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃ podem apresentar maior teor global de coque². Desse modo pode-se dizer que a produção de coque ocorre paralela à desativação mas não necessariamente à mesma taxa. Assim, toda a modelagem que assume uma dependência entre a taxa de desativação e a quantidade total de coque é questionável, sobretudo no caso de catalisadores metálicos suportados³. Nesse trabalho, estudou-se a desativação de catalisadores utilizados no processo de desidrogenação de parafinas (normalmente à base de platina ou platina-estanho). Para isso simulou-se o equilíbrio químico em presença de hidrogênio na carga, em acordo com o processo UOP⁴.

Objetivando elucidar os mecanismos de geração de precursores de coque, diversas simulações de equilíbrio químico foram realizadas utilizando-se um simulador comercial (ASPEN) através do módulo de reator de Gibbs em condições isotérmicas. Foram estudados os processos de desidrogenação das seguintes parafinas: propano, n-butano, isobutano, n-heptano e n-dodecano. Em todos os casos variou-se a razão H₂/Hidrocarboneto de 1 a 22. Além das respectivas olefinas (produtos principais) foram selecionados diversos potenciais precursores de coque entre alcanos, olefinas, diolefinas, alcinos, ciclo-olefinas, ciclo-diolefinas e aromáticos de 1 a 5 anéis, totalizando cerca de 60 componentes. A seleção dos sub-produtos intermediários do coque foi suportada por análises de GC-MS do coque solúvel presente em catalisadores de desidrogenação de parafinas à base de platina⁵.

A Figura 1 apresenta os resultados da simulação para a desidrogenação do propano. Pode-se observar o comportamento distinto de dois grupos de precursores de coque mais importantes; os poliaromáticos, entre estes, o pireno sendo o composto mais estável, correspondendo em certos pontos a cerca de 90 % da fração molar do total de

¹ Völter, J.; Lietz, G.; Uhlemann, M.; Hermann, M., *J. Catal.*, 68, (1981) 42.

² Fan, Y.; Xu, Z.; Zang, J.; Lin, L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 68, (1991) 683.

³ Larsson, M. "Coke on Supported Palladium and Platinum Catalysts", Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteburg, Sweden (1997).

⁴ Wilcher, F.P.; Luebecke, C. P.; Pujado, P.R. *Hydroc. Tech. Intern.* 93 (1992).

⁵ Aranda, D.A.G.; Afonso, J.C.; Frety, R. and Schmal, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 391.

aromáticos, os hidrocarbonetos insaturados, principalmente etileno e acetileno. Vale dizer que metano é o produto mais favorável termodinamicamente ao longo de toda faixa de razão H₂/Hidrocarboneto. Entretanto, o mais notável é a dramática queda da fração molar de equilíbrio para compostos aromáticos para razões H₂/propano > 4. É possível afirmar que à uma razão acima de 4, a desativação através de precursores poliaromáticos está praticamente descartada. Já a formação de etileno e acetileno, bem como metano, permanece considerável mesmo à razões mais altas. Sendo assim, ao operar em altas razões H₂/propano o mecanismo de formação de coque passa necessariamente pela rota de hidrogenólise. Felizmente, desde o advento dos catalisadores bimetalicos comerciais na década de 70, ou do efeito SMSI nos anos 70-80 sabe-se que não é difícil minimizar a rota de hidrogenólise pela diluição de ensembles metálicos^{6,7}. As simulações para a desidrogenação de alcanos maiores apresentaram comportamentos semelhantes, apenas com valores mais elevados da razão crítica H₂/Hidrocarboneto para a geração de poliaromáticos (Figura 2 - Dodecano). O aumento da temperatura de reação também influencia a composição de equilíbrio das espécies precursoras selecionadas, notadamente aumentando a concentração de poliaromáticos e conseqüentemente de coque, como já era esperado. Entretanto, na faixa de 400 a 500 °C, o efeito da temperatura é muito menos importante que a a razão de alimentação H₂/Hidrocarboneto.

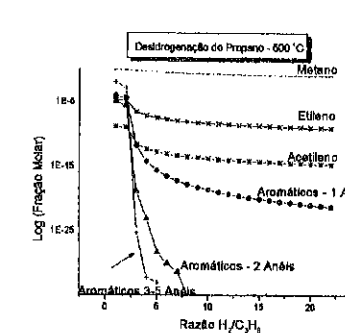


Figura 1 - Simulação da Composição De Equilíbrio na Desidrogenação do Propano a 500°C

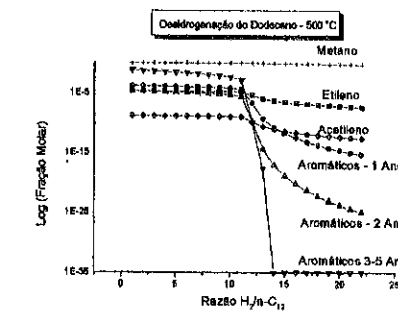


Figura 2 - Simulação da Composição de Equilíbrio na Desidrogenação do Dodecano a 500°C

Como conclusão preliminar, podemos dizer que a vida útil dos catalisadores utilizados em reações de desidrogenação de parafinas pode ser significativamente prolongada desde que utilize-se adequadas condições de razão H₂/Hidrocarboneto e sistemas metálicos que inibam as reações de hidrogenólise.

⁶ Afonso, J. C. Aranda, D. A. G.; Schmal, M., Frety, R., *Fuel Process. Technol.* 50, (1997), 35.

⁷ Aranda, D. A. G.; Passos, F. B.; Noronha, F. B. and Schmal M.; *Catal. Today*, 16 (1993) 397.

10° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Relacion Actividad Catalitica-Estructura de Zeolitas Mel Modificadas Con Cuplas Metalicas para la Transformacion de Gas Natural

Liliana B. Pierella, Griselda A. Eimer, Julio D. Fernandez y Oscar A. Anunziata

INTRODUCCION

El Gas Natural (GN) esta compuesto principalmente por metano (C1) y en menor proporcion por etano (C2), propano (C3) y butanos(C4). La conversion directa de C1 a hidrocarburos liquidos de mayor valor agregado, tales como hidrocarburos aromaticos (HA), constituye un proyecto de suma importancia para la utilizacion de los recursos de GN altamente disponibles. El desarrollo de nuevos catalizadores para la activacion de C1 en condiciones no oxidantes es uno de los objetivos mas desafiantes tanto para la ciencia catalitica como para la industria petroquimica. Zeolitas MEL y MFI modificadas con zinc han sido exitosamente usadas para la aromatizacion de parafinas livianas [1-4] pero hasta el momento no se ha reportado el uso de zeolitas modificadas con cuplas Zn-metal. En trabajos previos hemos informado la transformacion de metano hacia aromaticos por activacion con etano sobre zeolita Zn-ZSM-11 [5]. Los hidrocarburos aromaticos son productos secundarios estables de esta reaccion, mientras que el etileno (C2=) es un producto primario e inestable. El propano aparece como un producto de reaccion primario cuando C1 es activado con C2 mediante su interaccion con el etileno o el ion etil carbenio. Los sitios acidos de Lewis presentes en la zeolita modificada con Zn, a traves de un complejo EDA (electron - donador - aceptor) permitirian la interaccion de los intermediarios reactivos con el C1. Dado el rol fundamental que presenta el C2= como intermediario de reaccion en la activacion de C1, resulta sumamente interesante la evaluacion de zeolitas modificadas con cuplas Zn-metal que presenten una alta actividad para la conversion de etano y ademas una alta selectividad a etileno facilitando asi la activacion del C1 del Gas Natural.

EXPERIMENTAL

Las zeolitas se prepararon por tecnicas A y B con relacion Si/Al=17 y los cationes se incorporaron por intercambio ionico, partiendo de las formas amonio-zeolitas. El Mo se incorporo por impregnacion incipiente. En todos los casos se incorporo primero el Zn²⁺ (50%) y luego los otros cationes, alcanzando un 80% total de intercambio ionico. En el caso de la muestra Zn-ZSM-11 el contenido de Zn fue 80%. Las reacciones cataliticas se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 10 mm de diametro, operando a flujo piston y presion atmosferica. El C2 tuvo una pureza superior al 99.97 mol %. El sistema de reaccion se dispuso en serie con un cromatografo de gases con detector FID. Los productos de reaccion se analizaron con una columna Porapak Q. La conversion y distribucion de productos se calcularon en base al numero de atomos de carbono.

CITeQ (Centro de Investigacion y Tecnologia Quimica), Facultad Cordoba, Universidad Tecnologica Nacional

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se presentan resultados de activacion de C2 sobre distintas zeolitas modificadas con cuplas Zn-metal a W/F = 10 gh/mol, temperatura 550°C y presion atmosferica. El catalizador ZnFe-ZSM-11 presenta la menor actividad para la conversion de C2 y la mayor selectividad a C1 favoreciendo altamente las reacciones de craqueo. Por esto, este catalizador podria ser descartado al intentar optimizar el sistema de reaccion C1+C2. Aunque la zeolita ZnMo-ZSM-11 presenta la mayor actividad para la conversion de C2 y la mayor capacidad de aromatizacion, la selectividad a C1 tambien es alta. La mayor selectividad a C1, informada en un estudio sobre la conversion de C2 sobre catalizadores zeoliticos modificados con Mo, [6] seria atribuida a la mayor relacion de sitios de Bronsted / sitios de Lewis que estos presentan con respecto a zeolitas Zn-ZSM-11. De lo expuesto, el catalizador ZnMo-ZSM-11 no seria tan efectivo para la activacion de C1. Los catalizadores modificados con las cuplas ZnPb y ZnCu presentan una actividad y selectividad a C2= comparable con la de Zn-ZSM-11 y muestran una capacidad de aromatizacion superior con lo cual resultarian de interes a los fines de activar C1.

Tabla 1: Actividad catalitica de varios catalizadores para la transformacion de etano a W/F = 10 gh/mol, temperatura 550°C y presion atmosferica.

Catalizador	Conversion mol % (C)	Selectividad, mol % (C)			
		C1	C2=	C3-C5	HA
Zn-ZSM-11	11.26	2.44	54.74	9.10	33.72
ZnPb-ZSM-11	8.24	2.82	43.05	8.59	45.55
ZnMo-ZSM-11	15.21	5.68	37.28	8.71	48.32
ZnCu-ZSM-11	11.42	2.68	47.19	6.95	43.18
ZnFe-ZSM-11	6.24	15.37	46.19	5.74	32.70

Analisis de FT-IR de piridina adsorbida al vacio y desorbida a distintas temperaturas nos permitieron valorar los sitios de Bronsted y Lewis de cada catalizador. En la tabla 2 se muestra la cantidad de piridina retenida despues de evacuar a 10⁻⁴Torr y 400°C durante 1hora. Como se puede ver en la tabla 2, la muestra ZnFe-ZSM-11 presenta mayor porporcion de sitios de Bronsted que el resto, en relacion a la mayor capacidad de craqueo generando asi mayores niveles de C1 en producto (tabla 1).

Tabla 2: FT-IR de piridina retenida por varios catalizadores despues de desorber a 400°C y 10⁻⁴Torr.

Catalizador	Sitios de Bronsted (Unidades de A)	Sitios de Lewis (Unidades de A)	Relacion SL/SB
Zn-ZSM-11	0.0072	0.0440	6.14
ZnPb-ZSM-11	0.0050	0.0416	8.32
ZnMo-ZSM-11	0.0074	0.0430	5.81
ZnCu-ZSM-11	0.0070	0.0330	4.71
ZnFe-ZSM-11	0.0140	0.0180	1.28

REFERENCIAS

- [1] T. Inui, F. Okasumi, J. Catal. 90, 366 (1984).
- [2] M.S. Scurrel, Appl. Catal. 32, 1 (1987).
- [3] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, O.A. Orio, React. Kinet. Catal. Lett. 43(1) (1991) 67.
- [4] L.B. Pierella, G.A. Eimer, O.A. Anunziata, React. Kinet. Catal. Lett. 63(2) (1998) 271.
- [5] L.B. Pierella, G.A. Eimer, O.A. Anunziata, Stud. Surf. Sci. Catal., 119 (1998) 235.
- [6] O.A. Anunziata, G.A. Eimer, L.B. Pierella, Applied Catalysis A, 182(2) (1999).

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Síntesis de Diacetilo Empleando Catalizadores Zeolíticos de Oxidación Selectiva

Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella y Andrea R. Beltramone

INTRODUCCION

Muchos lactobacilos producen diacetilo, un aroma deseable en una gran variedad de productos de fermentación. La 2,3-butanodiona o diacetilo es una esencia que provee un distintivo sabor a mantequilla acumulándose durante la fermentación del ácido láctico y malico en la producción de ciertos tipos de cervezas y vinos. El diacetilo es el responsable del refrescante sabor de una leche fermentada ligeramente ácida, llamada kefir. El kefir es muy popular en la ex Unión Soviética, Hungría, Polonia, es el 70% del total de la leche fermentada consumida. También se consume en Grecia, Israel, Brasil y está teniendo mucho auge en la actualidad en los Estados Unidos como una bebida étnica, además el diacetilo contribuye al sabor característico de los vinos Chardonnay y lo que se conoce como "Butter Scotch". La oxidación de la 2-butanona ha sido reportada empleando V_2O_5 y V_2O_5 modificadas con Cs y K, en fase gaseosa, obteniéndose 2,3 butanodiona como uno de los productos mayoritarios [1]. El objetivo de este trabajo es la obtención de diacetilo mediante la oxidación selectiva de 2-butanona (metil etil cetona), en presencia de O_2 como agente oxidante, utilizando catalizadores zeolíticos de oxidación selectiva sintetizados y caracterizados en nuestro grupo

EXPERIMENTAL

a) Preparación y caracterización de los catalizadores

Los catalizadores empleados se sintetizaron por el método de formación de gel amorfo de SiO_2 /Heteroátomo O_2 empleando el método de sol-gel [2]. En todos los casos se empleó como fuente de Si el tetraetilortosilano (TEOS), como fuente de Ti el tetra-isopropóxido o tetrabutóxido, como fuente de Fe nitrato férrico, como fuente de vanadio, sulfato de vanadilo, y como agente plantilla para los microporosos, el hidróxido de tetrapropil y tetraetilamonio (MFI y BEA respectivamente), N,N' -Hexametilénbis [tributilamonio hidróxido] para la zeolita NCL-1 y dodecil trimetil amonio bromuro para los mesoporosos. Los materiales cristalinos se filtran, se lavan con agua destilada, se secan a 110°C y calcinan a 500°C durante 12hs. Se obtienen las zeolitas TS-1, Fe-Si, Ti-Beta, Fe-Beta, Ti-NCL-1, Ti-MCM-41, VS-1. Los catalizadores se caracterizaron por XRD-síncrotron, BET, FT-IR, TPD del agente plantilla y AA, [3].

b) Actividad catalítica

Las reacciones de oxidación de 2-butanona o metil etil cetona (MEC, Sintorgan 99%) se llevaron a cabo en un reactor flujo pistón empleando oxígeno como oxidante. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa empleando una columna capilar AT-Wax de 30m y por Espectroscopia de Masas empleando un equipo GC-MS 823.

CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional

RESULTADOS

De acuerdo a los datos de la tabla 1, la zeolita VS-1 se presenta activa y selectiva a 2,3-butanodiona. Sin embargo la Fe-Beta fue activa pero muy poco selectiva.

Tabla 1: Conversion de MEC y selectividad a 2,3-butanodiona utilizando catalizadores zeolíticos en diferentes condiciones de reaccion y a 250°C

Catalizador	O ₂ /sustrato vol/vol	T(°C)	W/F g.h.mol ⁻¹	Conversion (mol%)	Selectividad a 2,3-Butanona (mol%)
Ti-MCM-41	1.3	250	12	3	25
Ti-NCL-1	1.3	250	12	2.5	32
Fe-Beta	1.3	250	12	5.6	29.5
Fe-Beta	1.3	250	24	7.9	26.8
Fe-Beta	3.4	250	24	40.5	3.90
VS-1	1.3	250	24	15.2	57.7
VS-1	3.4	250	24	20.6	45.8
VS-1	3.4	250	20	18.3	45

Se evaluó el efecto de la temperatura de reaccion sobre la conversion y selectividad a diacetilo empleando la zeolita VS-1 a varias temperaturas. De acuerdo a los datos de la figura 1, a altas temperaturas aumenta la conversion pero disminuye notablemente la selectividad.

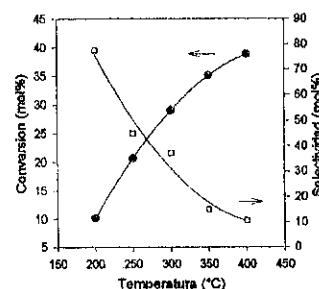


Figura 1: Conversion y selectividad a 2,3-butanodiona en función de la temperatura de reaccion, utilizando VS-1 como catalizador, O₂/sustrato=3.4 v/v y W/F=24 g.h.mol⁻¹

REFERENCIAS

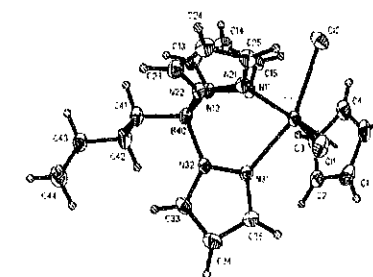
- 1] Ismat Jahan y Harold H. Kung, Ind. Chem. Res., vol.31, No.10, (1992)2329
- 2] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, Patente en tramite, Argentina (1998)
- 3] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, A. Beltramone, Stud. Surf. Sci. Catal., (1999) en prensa

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Novo Composto Misto de Ti(IV) Contendo os Ligantes Ciclopentadienila e Trispirazoliborato: Síntese, Estrutura e Aplicação em Polimerização do Etileno

- Luciano Gomes Furlan¹
- Osvaldo L. Casagrande Jr.¹

Os compostos metalocênicos têm desempenhado um papel extremamente importante na polimerização de olefinas desde sua descoberta por Sinn and Kaminsky in 1980.¹ Quase duas décadas depois, estudos vêm demonstrando que a estereoespecificidade do polímero está intimamente ligada ao tipo de simetria dos ligantes os quais encontram-se coordenados ao metal de transição. Neste contexto e visando proporcionar a formação de polímeros com propriedades únicas, inúmeros ligantes ciclopentadienilas modificados têm sido utilizados na preparação de compostos do grupo IV e estes empregados na polimerização de olefinas.² Concomitantemente, ligantes alternativos os quais apresentam algumas similaridades estéricas e eletrônicas com relação ao ligante Cp, tais como os ligantes trispirazoliborato (Tp), tem sido usado na preparação de complexos do grupo IV.^{3,4} Particularmente, no caso de compostos mistos de titânio os quais contêm os ligantes Cp e Tp coordenados simultaneamente ao centro metálico, há somente um caso descrito na literatura.⁵ Considerando nosso interesse sobre os compostos do grupo IV contendo o ligante trispirazoliborato (Tp),⁶ efetuou-se a reação entre quantidades equimolares de CpTiCl₃ e Na[ⁿBuTp] (tolueno, -50 °C para 25 °C, 6h) resultando na formação do



Cp{ⁿBuTp}TiCl₂ (1) com um rendimento de 62%. O espectro RMN ¹H mostra, como esperado, quatro dubletos e dois tripletos numa relação (1:2) correspondentes aos prótons das posições 3, 4 e 5 do anel pirazol, indicando assim a presença de dois anéis pirazóis *trans* aos ligantes cloretos. Além desse, observa-se um singlete a 7,12 ppm o qual é atribuído aos prótons do anel ciclopentadienila e um multipletto na região de 1,31-1,50 ppm correspondente aos prótons do grupo *n*-Bu. O espectro de RMN ¹³C mostra seis picos numa relação

2:1 atribuído aos carbonos das posições 3, 4 e 5 do anel pirazol e um pico a 128,2 ppm correspondente aos carbonos do ligante ciclopentadienila. Pela estrutura cristalina e molecular do composto 1 observa-se tratar-se de uma espécie monomérica, sendo os ligantes ⁿBuTp e Cp coordenados ao átomo de titânio na forma de η³ e η⁵ respectivamente. As distâncias de ligação Ti-Cl e o ângulo de ligação Cl-Ti-Cl (2,391 Å, 93,83°) são

1. Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil

similares àqueles encontrados para o complexo Cp_2TiCl_2 (2.367 Å, 94.43°).⁷ As reações de polimerização do etileno usando o composto **1** tem sido investigadas usando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados preliminares das reações de polimerização do etileno utilizando o composto $\{^{iBu}Tp\} \{Cp\} TiCl_2^a$

	[Al]/[Ti]	μmol	Rend.(g)	Produtividade ^b	T _m (°C)	χ (%)
1	100	15	0,27	27	138	83
2	500	20	1,00	110	131	59
3	1000	15	1,26	126	130	84
4	2000	10	1,97	196	133	41

^a Reator de vidro (1L); tolueno (350 mL); T_p = 60°C; [Ti] = 10 μmol ; P_{C₂H₄} = 1,0 atm ^b kg de PE/(molTi·h); tempo de polimerização = 60 min. Todas as reações de polimerização foram feitas em duplicata com erro na produtividade de $\pm 10\%$.

Os estudos preliminares foram efetuados objetivando verificar a influência da razão molar [Al]/[Ti] sobre a produtividade e a partir disso, determinar a razão molar [Al]/[Ti] mais efetiva para a polimerização do etileno. Considerando as diferentes razões molares [Al]/[Ti] utilizadas (entradas 1-4), observa-se que a maior produtividade encontrada refere-se ao uso de uma razão molar [Al]/[Ti] = 2000. No que se refere a caracterização do polímero, os resultados de DSC mostram também uma influência da razão molar [Al]/[Ti] sobre a T_m, onde neste caso, o uso de uma razão molar [Al]/[Ti] = 100 proporciona a formação de polietileno com T_m de 138 °C (entrada 1). A utilização de razões molares [Al]/[Ti] maiores proporcionam a formação de polímeros com T_m variando entre 130-133 °C. Estudos preliminares relacionados ao efeito da temperatura sobre a produtividade indicam que o sistema 1/MAO a 75°C é inativo, mesmo usando uma razão molar [Al]/[Ti] = 2000.

Os autores agradecem o CNPq, PADCT e OPP Petroquímica pelo auxílio financeiro e o programa PIBIC-UFRGS/CNPq pela bolsa de I.C concedida (L.G.F).

- Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99
- (a) Wild, F. R. W.; Zsolnai, L.; Huttner, G; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233. (b) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355. (c) Spaleck, W.; Kuber, F.; Wimper, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 954.
- (a) Dunn, S. C.; Mountford, P.; Shishkin, O. V. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1006 (b) LeCloux, D. D.; Keyes, M. C.; Osawa, M.; Reynolds, V.; Tolman, W. B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6361.
- (a) Aoki, T.; Kaneshima, T. *Eur. Pat. Appl.* 617,052, **1994**. (b) Newman, T. H; *Eur. Pat. Appl.* 482,934, **1991**. (c) Obara, T., Ueki, S., *Japanese Patent* 01095110, **1989**.
- Manzer, L. E. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 167.
- a) M. P. Gil; J. J. Zacca; Young, V. G. Jr.; Casagrande, O. L. Jr.; Jordan, R. F. *Organometallics*, **1999** (submetido). (b) Swenson, Dale. C.; Young, V. Jr.; Aiub, A. C.; Casagrande, O. L. Jr.; Jordan, R. F. *Organometallics*, **1999** (submetido)
- Clearfield, A.; Waner, D. K.; Saldarriaga-Molina, C. H.; Ropal, R.; Bernal, I. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622.

Complexos de Ferro Encapsulados em Zeólita Y: Catalisadores para Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados.

M. J. D. M. Jannini, M. C. Guerrero, A. Lindner e Ulf Schuchardt

Um fator determinante na busca por métodos eficientes de produção de álcoois e cetonas, particularmente ciclohexanona e cicloexanol, reside na participação desse dois compostos como matéria-prima no processo de síntese do nylon 6 e do nylon 6,6.

Devido a inconveniências no uso de catalisadores homogêneos tais como separação e reutilização, a utilização de catalisadores suportados em polímeros orgânicos ou inorgânicos, destacando-se as peneiras moleculares com cavidades e canais uniformes como alternativa interessante para reações de oxidação de hidrocarbonetos.

Das peneiras moleculares utilizadas na obtenção de catalisadores suportados para oxidação de hidrocarbonetos saturados, destacam-se as zeólitas Y pela sua estabilidade térmica e por possuírem tamanho de poro e volume intersticial adequados ao encapsulamento de complexos metálicos, além de canais de dimensões adequadas à entrada de moléculas de pequeno e médio diâmetro cinético.

Neste trabalho, foi utilizada a zeólita Y desaluminada Wessalith[®], Si/Al=100 e Fe(CO)₅ como fonte de metal. Os catalisadores preparados foram utilizados em reações de oxidação do cicloexano.

A Wessalith, previamente seca a 220°C (pressão reduzida) por 12 h, foi adicionado, sob argônio, excesso de Fe(CO)₅, ficando o sistema sob agitação por 12 h. O material foi então calcinado a 150°C sob fluxo de ar sintético, lavado com água, seco e pulverizado. Parte deste material foi submetido à agitação na presença de uma solução de ácido pirazínico (PCA) em acetonitrila, e outra a uma solução de bipyridina em etanol (q.s.p.) e acetonitrila. O teor de metal (Fe) foi determinado por fluorescência de raios-x (FRX) e os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-vis e difratometria de raios-X. Os testes catalíticos foram realizados utilizando dois sistemas diferentes. No primeiro sistema, a acetonitrila foi utilizada como solvente, H₂O₂ 30% como oxidante, cicloexano como substrato de oxidação e 100 mg do catalisador (Fe-Y e Fe-PCA-Y, Fe-Bipy-Y) à temperatura de 25°C. No segundo sistema, o cicloexano foi utilizado como solvente e substrato, e terc-butil-hidroperóxido (TBHP) como oxidante. Os produtos foram quantificados por cromatografia em fase gasosa utilizando a 4-heptanona como padrão interno. Em cada caso, duas análises foram efetuadas: uma sem adição de fosfina e outra com adição de fosfina para determinar a conversão conversão do peróxido formado ao álcool correspondente.

As reciclagens foram realizadas com o catalisador lavado com acetonitrila após teste catalítico típico e seco em estufa a 100°C. Este procedimento foi realizado três vezes.

Os testes de lixiviação foram realizados a partir de um teste catalítico típico onde catalisador, solvente e oxidante foram agitados por 4 horas. Seguiu-se a filtração desta mistura, centrifugação e retirada do sobrenadante com seringa dotada de filtro 0,45 µm para evitar a presença de qualquer partícula de catalisador. A esse sobrenadante foi adicionado o cicloexano como substrato.

Para o primeiro sistema (acetonitrila/H₂O₂), utilizando Fe-Y como catalisador e temperatura de 25°C num teste catalítico típico, a conversão foi de 6,7 % com 26% de seletividade para cicloexanona, 37% para o cicloexanol e 37% para o cicloexil-hidroperóxido (CHHP). À temperatura de 50°C a conversão foi de 5%, com 36% de seletividade para a cicloexanona, 49% para o cicloexanol e 15% para o CHHP. Nos testes de reciclagem, a conversão do cicloexano foi de 3,2% e maior seletividade para o CHHP. Em vista deste resultado, esperava-se que o metal estivesse lixiviando, porém, testes deste tipo foram realizados e os resultados foram de 0,3% de conversão do cicloexano. Estes resultados sugerem que existem problemas de obstrução dos poros da zeólita e/ou ainda adsorção dos reagentes e produtos na superfície do material, havendo obstrução dos centros metálicos ativos. Produtos de sobreoxidação não foram, em momento algum, observados, provavelmente pelo fato dos produtos (cicloexano e cicloexanona) serem mais polares que o cicloexano e serem expelidos da peneira molecular que é hidrofóbica (desaluminada).

Já para o Fe-PCA-Y, a conversão foi de 3,2 % com seletividade de 11 % para a cetona, 21 % para o álcool e 68% para o CHHP. Esses resultados revelam alteração significativa na seletividade para o CHHP, porém o álcool continua como produto majoritário entre os de oxidação. A baixa atividade, neste caso, também sugere que haja lixiviação do metal. Porém, testes de lixiviação foram realizados e a conversão do cicloexano ficou abaixo de 0,3%, sugerindo uma possível obstrução dos poros da zeólita por parte do PCA utilizado em excesso. O mesmo comportamento foi observado na utilização da biperidina como ligante. É bom lembrar que após agitação magnética do sistema Fe-Y na presença de solução dos ligantes, estes foram lavados com os respectivos solventes antes de serem testados como catalisadores.

Para o segundo sistema (cicloexano/TBHP), a conversão observada para o cicloexano foi de 5% a 25°C, com 12% de seletividade para cicloexanona, 68% para o cicloexanol e 20% para o CHHP. O cicloexanol continua sendo o produto majoritário e houve uma diminuição na quantidade de CHHP formado em comparação com o sistema acetonitrila/H₂O₂. Em termos de atividade, a comparação não é recomendada pois para o segundo sistema, não utilizamos solvente e sim o substrato em excesso. A finalidade de testar este segundo sistema catalítico vem do fato da acetonitrila ser um solvente que possui poder complexante sobre o metal e poderia de alguma forma estar interferindo nos resultados obtidos.

Resultados de teor de metal foram obtidos por FRX, utilizando uma curva de calibração para o Fe, e obtivemos 0,52% do metal suportado, de acordo com o esperado pelos cálculos realizados no momento da heterogeneização.

Agradecimentos:

Agradecemos ao CNPq pelas bolsas concedidas e à FAPESP pelo financiamento do projeto.

Efeito da Presença de Compostos Nitrogenados na Hidroisomerização do N-Hexano sobre Pt-USy.

Roberto C.P. Bittencourt¹

Yiu Lau Lam¹

Martin Schmal²

José Luiz Monteiro²

RESUMO

Estudando-se a hidroconversão do n-hexano, observou-se que tanto o aumento da razão Si/Al no catalisador Pt/USY, como o aumento da pressão de operação, acarretaram a redução da atividade e o aumento da seletividade em isômeros. Na presença de 150 ppm de N como butil-amina, a atividade não pode ser correlacionada com a razão Si/Al. Tem-se como hipótese, que a resistência a compostos nitrogenados esteja associada à distribuição de força ácida. As amostras com maior número de sítios ácidos de força média, seriam mais resistentes ao envenenamento por nitrogenados.

ABSTRACT

The increase in Si/Al framework ratio of PtUSY and total pressure decreased the activity and increased the selectivity in the hydroisomerization of n-hexane. The correlation between the Si/Al and the activity, was lost in the presence of 150 ppm of butyl-amine. The nitrogen resistance was supposed to be associated with the amount of acids sites with medium strength.

INTRODUÇÃO

Zeólitas promovidas por metais nobres são catalisadores utilizados para hidroisomerização de n-parafinas. Embora compostos contendo nitrogênio e enxofre sejam impurezas normalmente encontradas na carga destes processos, o efeito destes contaminantes sob a performance dos catalisadores é pouco estudado. É relatado que a presença de 2 e 20 ppm de nitrogênio (como butil-amina) acarreta a redução da atividade de hidroisomerização do n-hexadecano sob Pt/SAPO-11, sem afetar significativamente a seletividade a isômeros [1].

EXPERIMENTAL

Amostras de USY foram obtidas pela calcinação de uma amostra NH₄-NaY com vapor d'água por 90 minutos a temperaturas de 550 °C, 600 °C ou 650 °C (USY550, USY600 e USY650, respectivamente). A introdução de Pt (0,5%p/p) foi efetuada por troca iônica com solução aquosa de Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich, 98%) a temperatura ambiente por 24 horas, seguindo-se a secagem do material a 100 °C por 24 horas e finalmente calcinação a 330 °C por 2 horas com taxa de 1 °C/min em ar estático. A redução das

¹ PETROBRAS/CENPES/DICAT

² UFRJ/COPPE/NUCAT

amostras foi efetuada "in-situ" a pressão atmosférica, LHSV = 400 h⁻¹ a 350 °C por 2 horas. A hidroisomerização do n-hexano (Aldrich, 99.4%) foi conduzida a pressão atmosférica e a 20 atm em temperaturas de 250, 300 e 350 °C, contendo teores de 0, 100, 150 ou 300 ppm de N como butil-amina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Podemos ver na tabela 1, que tanto o aumento da razão Si/Al da rede, como o aumento da pressão de operação, acarretaram a redução da atividade e o aumento da seletividade em isômeros. A redução da atividade, com o aumento da razão Si/Al, indica que a etapa limitante da reação esteja ocorrendo sobre os sítios ácidos. É conhecido que a hidroisomerização do n-hexano é tipicamente bifuncional, com as etapas de hidrogenação/hidrogenação ocorrendo sobre os sítios metálicos e as reações de hidroisomerização ou hidrocraqueamento ocorrendo sobre os sítios ácidos [2]. A redução da atividade com o aumento da pressão é consistente o modelo bifuncional, onde qualitativamente, o aumento da pressão acarreta a redução da concentração de olefinas, que são os intermediários de reação, com conseqüente redução da atividade. Por sua vez, o aumento da seletividade em isômeros com o aumento da razão Si/Al é consistente com trabalhos anteriores, que mostram que o mecanismo reacional é afetado pela razão entre os sítios metálicos e os sítios ácidos [3].

Tabela 1: Hidroisomerização do n-hexano a 350 °C. Kapp obtido utilizando-se cinética de 1ª ordem.

Catalisador	Pt-USY550		Pt-USY600		Pt-USY650	
	1	20	1	20	1	20
Si/Al estrutural						
Pressão (atm)	1	20	1	20	1	20
Kapp (l/scg.gc)	143	59	123	46	107	35
Conversão (%)	54.7	60.4	54.5	56.4	54.6	52.0
Seletividade (%p/P)	89.7	97.6	94.4	97.7	96.5	98.0

A introdução de 150 ppm de nitrogênio como butil-amina acarretou uma alteração na seqüência de atividade observada anteriormente (Pt-USY550 > Pt-USY600 > Pt-USY650), com o catalisador de razão Si/Al intermediária (Pt-USY600) se tornando o mais ativo (Pt-USY600 > Pt-USY650 >> Pt-USY550). Este fato pode ser explicado a princípio com base na distribuição de força ácida dos catalisadores. Compostos nitrogenados adsorveriam mais fortemente sobre os sítios ácidos fortes, desta forma, um catalisador com maior número de sítios ácidos médios seria mais ativo na presença de nitrogenados como contaminantes. Caracterizações detalhadas da acidez das amostras, estão sendo feitas para confirmar esta hipótese, bem como verificar o efeito da presença de alumina fora da rede sobre a resistência a nitrogenados.

BIBLIOGRAFIA

- [1]- Miller, S.J., Studies in Surface Science and Catalysis, (1994), vol. 84C, 2319-26.
 [2]- Degnan, T.F. e Kennedy, C.R., AIChE Journal, (1993), vol.39, n° 4, 607-14.
 [3]- Giannetto, G.E., Perot, G.R. e Guisnet, M.R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., (1986), 25, 481-490.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Uso de aluminofosfatos como suportes para catalisadores de hidrotratamento

Roberto Carlos Pontes Bittencourt¹
 Gustavo Torres Moure¹

RESUMO

Fosfatos de alumínio (FA) foram preparados por técnica de co-precipitação com diversas razões P/Al. Estes materiais foram utilizados como suporte para catalisador de HDS do tipo NiMo. As amostras foram caracterizadas por DRX, adsorção de N₂ e porosimetria de mercúrio. O catalisador suportado em fosfato de alumínio mostrou atividade de HDS do tiofeno e HDN da quinolina comparável ao catalisador comercial do tipo P-NiMo/Al₂O₃.

ABSTRACT

Aluminum phosphates (AAP) were prepared by a coprecipitation technique with different Al/P atomic ratios. These materials were used as a support of NiMo HDS catalyst. The samples were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, and mercury porosimetry. The catalyst supported in aluminum phosphate show HDS of thiophene and HDN of quinoline comparable to those of a commercial P-promoted NiMo/Al₂O₃ catalyst.

INTRODUÇÃO

Os aluminofosfatos são suportes promissores para o desenvolvimento de novos catalisadores de HDT, uma vez que é possível obter elevadas áreas superficiais e o fósforo é tradicionalmente utilizado como aditivo nas preparações de catalisadores do tipo NiMo(CoMo)/alumina. Encontra-se referências na literatura do uso de aluminofosfatos como suportes para catalisadores de HDT de frações pesadas [1,2]. No entanto, são escassas as referências para uso como suporte de catalisadores de HDT de destilados médios.

EXPERIMENTAL

Aluminofosfatos de diversas razões P/Al foram preparados pela coprecipitação de uma solução de H₃PO₄ e Al(NO₃)₃.9H₂O com NH₄OH. Catalisadores, do tipo NiMo/aluminofosfatos, foram preparados por impregnação seqüencial no método de volume de poros com soluções aquosas de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.H₂O e Ni(NO₃)₂.6H₂O. A avaliação catalítica foi efetuada utilizando-se mistura de quinolina (1.44%p/p), tiofeno (14.20%p/p), tolueno (17.19%p/p) em n-hexano, nas condições de : a- 1.5 gr de catalisador; b- temperaturas de 320-340 °C; c- pressão total de 50 atm; d-H₂/carga de 4200 NI/l.

¹ PETROBRAS/CENPES/DICAT

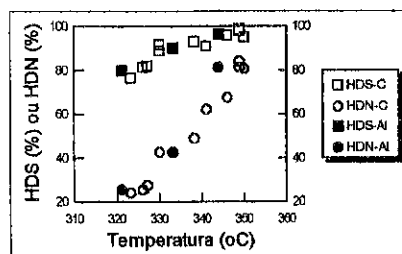
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A redução da razão P/Al acarretou o aumento da área superficial, a redução do diâmetro médio de poros e o aparecimento de um máximo no volume médio de poros em torno de P/Al = 0,20 (tabela 1). Os aluminofosfatos mostraram-se amorfos por DRX e sem a presença de macroporosidade quando caracterizado por porosimetria de Hg. Todas as amostras possuem excelentes propriedades texturais para serem usadas como suportes de catalisadores de HDT de destilados médios (diesel).

Tabela 1: Propriedades texturais dos aluminofosfatos preparados.

Amostra	Método	P/Al	%P ₂ O ₅	S(m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d(A)
A-0.10	A	0.10	12.2	308	0.76	98
A-0.15	A	0.15	20.9	285	0.84	118
A-0.20	A	0.20	21.8	260	1.05	161
A-0.30	A	0.30	29.5	177	0.84	189

Catalisadores contendo 20 %p/p de MoO₃ e 4%p/p de NiO foram preparados sobre as amostras de aluminofosfatos e comparados com um catalisador comercial. A figura 1, mostra que se pode ter um desempenho similar entre a amostra comercial (C), de mesmo teor de fase ativa suportado em alumina, e uma amostra preparada (Al) na conversão simultânea de quinolina e tiofeno.



CONCLUSÕES

O controle das condições de síntese, como a razão P/Al, permite obter aluminofosfatos com propriedades texturais adequadas para uso como suporte de catalisadores de HDT. Os catalisadores NiMo/aluminofosfatos se mostram promissores quando comparados com catalisadores comerciais para a conversão de quinolina e tiofeno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - Chen, Y.W. et alii., Ind. Eng. Chem. Res., (1990), 29, 1830-1840.
 [2] - Menon, R. et alii., ACS Division of Fuel Chemistry Preprints, (1995), 40, nº3, 613-617.

Síntese Hidrotérmica de Zeólitas a partir de Clinoptilolita de Ocorrência Natural

Reinaldo V. Coleman Jr, Sandro A. O. Pedroza, Nádia R. C. F. Machado e Maria Angélica S. D. Barros

Introdução:

As zeólitas naturais, devido ao seu baixo custo de extração, têm sido usada em uma infinidade de aplicações. Atualmente estas zeólitas têm sido muito aplicadas no processo de troca iônica, principalmente na remoção de amônia e cátions de metais pesados de efluentes aquosos (RUPP, 1996). A presença de impurezas nestes materiais não tem função no processo de troca. No entanto, tais impurezas, assim como a própria estrutura zeolítica das amostras naturais podem ser utilizadas como matéria prima para a síntese de novas zeólitas já que estão presentes as fontes de silício e alumínio. Recentes publicações apresentam bons resultados de síntese de zeólitas a partir de distintas fontes de silício e alumínio e procedimentos relativamente simples. CHODHARY e KINAGE (1998) estudaram a síntese de MFI a partir de diferentes fontes de sílica em autoclaves submetidas a 180°C e pressão autôgena de 0 a 24h. Os autores concluíram que os parâmetros de síntese influenciam na cristalização da zeólita. GHOBARKAR e SCHÄRT (1998-a e 1998-b) sintetizaram laumontita e estilbita a partir de vidro. Nestes trabalhos o sistema foi pressurizado e submetido a tratamento hidrotérmico desde 30°C até 450°C por seis semanas. Os resultados mostraram que houve uma excelente dissolução do vidro e recristalização do material na forma de laumontita em todas as temperaturas. A síntese de estilbita foi estudada na faixa de 80°C a 400°C a partir do tratamento hidrotérmico a 1 Kbar. Foi observada também a formação de wairakita, uma outra zeólita, dependendo da temperatura de tratamento. Os autores citam ainda trabalhos que apresentam a síntese de laumontita pelo tratamento endotérmico da estilbita, sendo possível sintetizar zeólitas não só de materiais amorfos que contenham as fontes de silício e alumínio como também de zeólitas naturais.

Materiais e Métodos

A zeólita natural utilizada neste estudo foi uma mistura de clinoptilolita e mordenita. Amostras acima de 80 mesh foram submetidas a tratamento hidrotérmico (pressão autôgena) em autoclaves na proporção 1g de amostra para 7 ml de água deionizada. O tratamento ocorreu a 110°C e em diferentes tempos: 0; 1; 2; 5; 14,3; 18; 19,5 e 24h. Após o término do experimento, os reatores foram resfriados e as amostras lavadas, secas e lixiviadas com HCl 0,05N na proporção 1 g de zeólita para 30 ml de solução. A caracterização foi realizada por infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX).

Resultados

A amostra original mostrou a presença de diferentes cátions de compensação (Na 36,7 %, Ca 46,0%, K 17,3 %) e uma SAR global de 12,2. Resultados de IV mostraram que o tratamento da amostra com HCl 0,05N retirou impurezas uma vez que se observa nitidamente a região estrutural (fig. 1). O difratograma de raios X confirmou a existência da clinoptilolita (53,54%), de geometria monoclinica, e da mordenita (46,46%), de geometria ortorrômbica. As amostras tratadas por diferentes tempos apresentam distintos espectros de IV, indicando alterações na composição (fig. 2) as quais foram comprovadas por DRX. É possível observar deslocamentos das bandas estruturais, indicando modificações ocorridas nas amostras. Por sua vez, os difratogramas apresentam variações significativas nas intensidades dos picos, indicando a formação de novas estruturas tais como EU-13, epistilbita, yugawarita e EU-12 (tab.1)

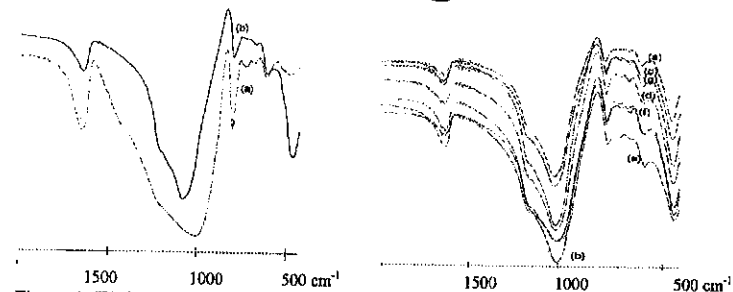


Figura 1: IV da amostra original (a) e lixiviada com HCl 0,05N (b) Figura 2: IV das amostras tratadas por 1h (a), 2h (b), 5h (c), 14,3h (d), 18h (e), 19,5h (f), 24h (g)

A proporção de cada uma destas zeólitas varia de acordo com o tempo de tratamento, sendo que, em alguns casos, sua presença não é detectada. Em particular, a yugawarita é identificada somente em uma amostra, a tratada por 18h. Em um primeiro instante de tratamento, a clinoptilolita e mordenita originais são recristalizadas em estruturas também de geometrias monoclinica e ortorrômbica. Em seguida recompõem-se na amostra tratada por 14,3h. Ocorre novamente a formação de novas estruturas, seguindo as geometrias originais, como por exemplo yugawarita e epistilbita (monoclinica) e EU-13 (ortorrômbica). Na amostra de 19,5h a yugawarita não é mais observada e finalmente após 24h de tratamento, é detectada, além das amostras originais, EU-12 e EU-13.

Tabela 1: Composição (%) das amostras obtida através dos difratogramas de raios-X

Tempo (h)	Clinoptilolita	Mordenita	EU-13	Epistilbita	Yugawarita	EU-12
1	21,56	27,20	11,17	24,36	---	15,70
2	26,70	20,42	15,66	22,09	---	15,13
5	25,35	35,16	14,68	24,80	---	---
14,3	47,08	52,92	---	---	---	---
18	28,72	33,73	11,31	26,23	7,61	---
19,5	24,87	26,87	11,56	22,56	---	14,13
24	36,21	33,25	10,05	---	---	20,49

Conclusão

A síntese de zeólitas a partir da clinoptilolita e mordenita parece ser influenciada por suas geometrias. Desta forma, estas atuam como sementes, direcionando as estruturas de modo a formar geometrias similares às zeólitas de partida. O tempo de tratamento das amostras determinou a síntese e/ou destruição de estruturas zeolíticas.

Bibliografia

- CHOUHDHARY, V.R., KINAGE, A.K., "Hydrothermal Synthesis of Gallosilicate (MFI) Zeolite: Factors Influencing...", J. Chem. Technol. Biotechnol., 72, 176-182, 1998.
 GHOBARKAR, H., SCHÄF, O., "Hydrothermal Synthesis of Laumontite, a Zeolite", Microporous and Mesoporous Materials, 23, 55-60, 1998. (a)
 GHOBARKAR, H., SCHÄF, O., "Synthesis of Stilbite by the Hydrothermal Method", J. Physics D-Applied Physics, 31, 21, 3172-3176, Nov.-7, 1998. (b)
 RUPP, M. T. C., "Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.

Agradecimento

Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho (PQI/USP) pelas análises de DRX.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Reforma do CH₄ com CO₂ usando catalisadores de Pt suportados em Perovskites

Ricardo R. Soares¹
 Susan M. Stagg e Daniel E. Resasco*

O interesse pela reforma do metano com CO₂ (reforma seca) vem aumentando acentuadamente nos últimos anos devido a razões de natureza comercial e ambiental [1-5]. Embora menos favorável termodinamicamente do que a reforma convencional com vapor, a reforma seca apresenta várias vantagens em relação à convencional, dentre estas pode-se citar: a reação consome os dois gases mais abundantes que provocam o efeito estufa e o gás de síntese produzido apresenta uma razão H₂:CO (1:1) propícia para a produção de compostos oxigenados com alto valor de mercado.

O maior obstáculo para que o processo se torne viável economicamente reside nas altas temperaturas necessárias para que se obtenha 100 % de conversão. Nestas condições grande quantidade de carbono é depositada, via reação de Boudouard, e portanto, é necessário a procura de catalisadores eficientes para trabalharem em condições altamente desativantes.

Na busca de catalisadores mais eficientes, estudos recentes [2-5] evidenciaram que o uso de suportes com sítios redox apresentam um papel fundamental na reação de reforma do CH₄ pelo CO₂, pois podem diminuir a quantidade de carbono depositado. Stagg et al. [5], trabalhando com catalisadores Pt/ZrO₂, verificaram que a decomposição do metano resulta na formação de vacâncias de oxigênio no ZrO₂, parcialmente reduzido, vizinhos ao sítio metálico. Logo, a molécula de CO₂ pode adsorver no suporte no sítio de vacância gerado. Esta adsorção perto do sítio metálico facilita a dissociação do CO₂, levando à formação de CO e a uma reoxidação do suporte pelo oxigênio remanescente. Assim sendo, um contínuo mecanismo de redução-oxidação ocorre, o que resulta numa diminuição da quantidade de carbono depositado na partícula metálica, aumentando portanto, a estabilidade e a performance do catalisador.

Uma outra alternativa para melhorar a performance do catalisador seria a introdução de pequena quantidade de O₂ na mistura reacional. Esta forma pode ser alcançada mediante o uso de membranas catalíticas permeadoras de oxigênio. Óxidos do tipo perovskite com deficiência de oxigênio apresentam grande capacidade difusional de ions de O₂ e de elétrons a altas temperaturas e por este motivo vários estudos relativo à aplicação destes como membranas permeadoras de O₂ vêm sendo realizados [6,7].

Entretanto, nenhum estudo relativo ao uso de perovskites na reação de reforma do CH₄ por CO₂, seja como membrana catalítica ou como suporte, foi reportado. Assim sendo, o presente trabalho procura inicialmente analisar a performance e estabilidade de perovskite nesta reação.

Para este estudo, foram preparados catalisadores contendo 1% de platina suportada em perovskites do tipo La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Cu_yO₃ (x = 0,4 e y = 0,2), previamente preparadas pelo método sol-gel.

As técnicas de Redução a Temperatura Programada (RTP), Difração de Raio-X (DRX) e Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) foram usadas para caracterizar todos os óxidos precursores dos catalisadores. Os resultados obtidos revelaram a presença de perovskites com estrutura ortorrômbica e de óxido de platina.

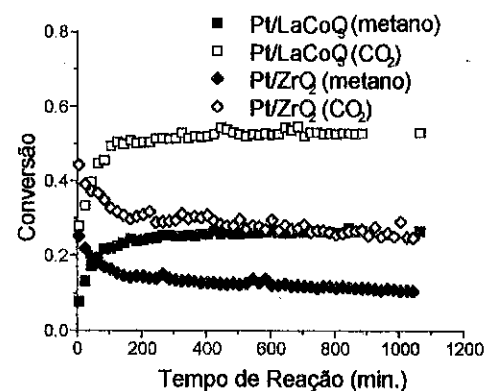
*Chemical Engineering Department - University of Oklahoma

¹DEQ - Universidade Federal de Uberlândia

A performance dos catalisadores na reação foi avaliada à 800 °C escoando (GHSV = 180000 h⁻¹) uma mistura contendo CH₄ e CO₂ (2:1). Uma comparação entre as performances dos catalisadores Pt/LaCoO₃ e Pt/ZrO₂ foi feita e pode ser vista na figura abaixo

O catalisador suportado em ZrO₂ apresentou uma rápida desativação devido à deposição de carbono enquanto que o catalisador suportado em LaCoO₃ apresentou uma alta estabilidade após ter sido ativado durante as primeiras horas de reação.

Este resultado é devido à formação de vacâncias de O₂, que propiciam sítios para dissociação do CO₂ e, conseqüentemente, oxigênio para oxidação do carbono depositado. Tal comportamento em catalisadores suportados em perovskite deve-se à capacidade deste material de desorver oxigênio de sua estrutura cristalina à alta temperatura.



Referências Bibliográficas

- [1] A. Erdohelyi, J. Cserenyi e F. Solymosi; Journal of Catalysis 141 (1993) p.287
- [2] J.H. Bitter, K.Seshan e J.A. Lercher; Journal of Catalysis 176 (1998) p.279
- [3] J.R.H. Ross et al. ; Catalysis Today 30 (1996) p.193
- [4] M. Bradford e M.A. Vannice; Journal of Catalysis 173 (1998) p.157
- [5] S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padro e D.E. Resasco; Journal of Catalysis 177 (1998) [6] Y. Teraoka, T. Nobunaga e N. Yamazoe; Chem. Lett., pp. 503-506, 1988
- [7] Y. Teraoka, H-M Zhang, S. Furukawa e N. Yamazoe; Chem. Lett., pp. 1743-1746, 1985

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Modelagem Cinética da Transformação do Propeno Sobre a Zeólita HZSM-5

C. M. Veloso¹
L. G. S. Vasconcelos¹
M.G.F. Rodrigues¹

A reação de aromatização dos alcanos leves permite produzir compostos aromáticos, principalmente benzeno, tolueno, xilenos e hidrogênio. Essa reação é fortemente endotérmica e deve ser efetuada à temperaturas superiores a 400° C. Do ponto de vista cinético ela é lenta, e por isso se torna necessário o uso de um catalisador. Os aromáticos e hidrogênio formados são os resultado de várias reações consecutivas e paralelas.

O mecanismo da transformação de olefinas leves sobre HZSM5 em aromáticos inclui dois estágios principais: (i) interconversão de olefinas e (ii) aromatização de olefinas. Os dois estágios são reações catalisadas em complexos ácidos via mecanismo do íon carbênio. A interconversão de olefinas inclui isomerização da mesma, oligomerização e craqueamento. A aromatização envolve um número de polimerização, isomerização, ciclização e etapas de transferência de hidrogênio.

Uma melhor compreensão dos mecanismos pode ser obtida através do desenvolvimento e uso de modelagem cinética.

Devido ao grande número de compostos envolvidos na reação se torna necessário fazer um agrupamento e dessa forma reduzir o número de componentes para 42, que representam todas as espécies reacionais envolvidas na reação de aromatização de olefinas leves, são eles: 9 olefinas, 10 parafinas, hidrogênio, 7 dienos, 5 alquilciclohexenos, 5 alquilciclohexadienos e 5 alquilbenzenos. O esquema reacional montado envolve 31 etapas de reação reversíveis e 214 irreversíveis. Como o número de constantes envolvido chega a 276 torna inviável a determinação através de dados experimentais. Para solucionar esse problema foram feitos a aglomeração de parâmetros com as seguintes considerações: (i) as olefinas possuem a mesma reatividade em todas as etapas de reação exceto no craqueamento, (ii) a reatividade das ciclo olefinas e diolefinas nas etapas de transferência de hidrogênio é independente do peso molecular.

Em conseqüência das considerações anteriores, a modelagem cinética desenvolvida envolve o cálculo de 12 constantes de velocidade para as etapas de oligomerização e craqueamento e 16 constantes, para aromatização de olefinas. Mesmo com essa redução no número de constantes e etapas de reação, a simulação com os dados experimentais existentes ainda estava impossibilitada. Para sanar essa dificuldade foram eliminadas aquelas etapas de reação que não influenciavam na velocidade global de reação. Dessa forma o número de etapas foi reduzido para 12 com número igual de constantes. Os valores dessas constantes serão determinadas através da minimização do erro médio quadrático obtido entre dados calculados pelo método diferencial e dados experimentais.

O objetivo da pesquisa em andamento é estudar o modelo cinético para a transformação de olefinas leves sobre a zeólita HZSM-5 determinando a cinética intrínseca da reação, usando para isso dados de conversão do propeno à 350°C, 400°C, 450°C e 530°C.

¹ Universidade Federal da Paraíba/Centro de Ciências e Tecnologia/Departamento de Engenharia Química/Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Introdução

O complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ é amplamente empregado em plantas de hidroformilação de olefinas [1]. Por ser utilizado em fase homogênea, sua recuperação no final do processo continua a ser um desafio tecnológico. Uma alternativa para solucionar esse problema é a heterogeneização do sistema através do encapsulamento deste complexo em matrizes inorgânicas pelo processo sol-gel [2]. Nessas preparações, geralmente, utiliza-se ultra-som na lavagem dos materiais preparados [3]. Este tratamento de lavagem pode não ser o mais adequado, visto que o ultra-som pode causar reações indesejadas ou decomposição do complexo encapsulado. Assim, estudou-se a relação entre o tratamento de lavagem dos materiais com ultra-som e soxhlet e as propriedades físicas e catalíticas dos materiais resultantes.

Experimental

Todas as preparações foram efetuadas sob argônio utilizando técnicas de Schlenk. O complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ foi preparado de acordo com a literatura [4].

Preparação dos catalisadores: em um Schlenk foram adicionados 1,2 mL (68 mmol) de água a pH 2, 3,8 mL (17 mmol) de TEOS (tetraetilortossilicato) e 5 mL (86 mmol) de etanol. Essa solução foi agitada por 15 min. A seguir, foram adicionados 0,44 mL de solução 0,1M de NH_4OH e 11 mg (12 μmol) do complexo solubilizado em 0,76 mL de THF. A formação do gel ocorreu em ~10 min. Em seguida, o material foi seco sob vácuo à temperatura ambiente por ~7 h (até peso constante) e tratado com ultra-som ou soxhlet, utilizando CH_2Cl_2 . Os materiais obtidos foram novamente secos sob vácuo e analisados (área superficial e infravermelho). O teor de ródio foi determinado por espectroscopia de emissão atômica (ICP-EAS).

Os testes catalíticos foram efetuados numa autoclave de aço inoxidável de 100 mL. Numa reação típica utilizaram-se 2,2 μmol de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, 3,3 mmol de 1-hexeno (relação $[\text{Rh}]/[\text{olefina}] = 1/1500$), 0,2g de ciclooctano (padrão interno) e 50 mL de ciclohexano (solvente). Após ser purgado com H_2 e pressurizado a 10 bar ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), o reator foi aquecido a 60°C sob agitação de ~300 rpm por 5 h. As reações foram monitoradas por cromatografia em fase gasosa (CG) da fase líquida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

Resultados e discussão

Tabela 1: propriedades físicas dos materiais heterogêneos preparados.

Amostra	Tratamento	%Rh	%Rh encapsulado	BET (m^2/g)
SG-US	Ultra-som	0,40	34	700
SG-ST	Soxhlet	0,55	41	830

*Quantidade de complexo utilizada na síntese efetivamente encapsulada na sílica.

Os dados da Tabela 1 mostram que tratando o material com soxhlet obtém-se mais complexo encapsulado que com ultra-som. O tratamento com ultra-som pode levar ao rompimento de poros da sílica, facilitando a saída do complexo encapsulado. Esta hipótese é coerente com os dados de BET. No caso do tratamento com soxhlet, mais brando que o ultra-som, o material possui uma

área superficial maior. Os materiais também foram analisados por espectroscopia no infravermelho, sendo observada uma banda larga em $\nu_{\text{CO}}=1967 \text{ cm}^{-1}$. Já o complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ apresenta duas bandas, assim atribuídas: $\nu_{\text{Rh-H}}=2039 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{CO}}=1922 \text{ cm}^{-1}$. A presença de apenas uma banda larga, em posição intermediária às de estiramento CO e hidreto metálico, pode ser atribuída, tentativamente, à formação de ligação de hidrogênio entre o hidreto e OH's da sílica.

Tabela 2: Hidroformilação do 1-hexeno.

Amostra	Conversão (%)	Hidrof./Isom.	n/i	TON (5h)
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	60	2,4	2,8	665
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3^a$	44	2,5	3,0	545
SG-US	23	0,5	2,7	290
SG-ST	25	0,6	2,8	380

^aComplexo tratado com ultra-som; Hidrof./Isom.= relação molar entre hidroformilação e isomerização; n/i = relação entre aldeídos normais(n) e ramificados(i); [1-hexeno]/[Rh] = 1500; TON=número de turnover em 5h de reação.

Os dados da Tabela 2 mostram que, quando encapsulado, o complexo tem sua atividade muito diminuída, além de ser mais isomerizante. Entretanto, a relação n/i é praticamente a mesma para todos os sistemas (~2,8). O aumento na taxa de isomerização apresentado pelos sistemas heterogêneos é coerente com o baixo rendimento em produtos de hidroformilação, pois olefinas internas são menos reativas nesta reação.

Quando o complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ foi tratado com ultra-som, obtêve-se uma conversão inferior à do complexo não tratado. O espectro no IV do complexo tratado mostrou uma diminuição na intensidade da banda correspondente ao hidreto (2039 cm^{-1}) e o aparecimento de uma outra banda em 2004 cm^{-1} . Seu espectro de RMN de ^{31}P em CDCl_3 mostrou um sinal intenso em $\delta = 29,6$ ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$), um menos intenso em $\delta = 22,0$ ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$) e um sinal largo em $\delta = -5,0$ (PPh_3 livre), sugerindo que o ultra-som tenha promovido a perda de PPh_3 pelo complexo, o que poderia justificar a diminuição na atividade do complexo tratado frente ao não tratado.

Conclusão

Quando os catalisadores heterogêneos foram tratados com soxhlet ou ultra-som, houve alteração nas propriedades físicas do material sem afetar significativamente suas atividades catalíticas. O efeito do ultra-som sobre o complexo encapsulado seria atenuado em relação ao complexo livre pois, estando preso em poros da sílica, a perda de PPh_3 torna-se menos provável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio à pesquisa e pela bolsa de Doutorado.

Bibliografia

1. B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, 1996, pp. 29-92;
2. J. Blum, D. Avnir, H. Schumann, Chemtech, 1999, 29(2), 32;
3. H. Sertchook, D. Avnir, J. Bulm, F. Joó, A. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, J. Mol. Catal. A, 1996, 108, 153;
4. N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttley, Inorg. Synth., 1990, 28, 81.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Síntese de γ -butirolactonas Utilizando Hidrogenação Enantiosseletiva

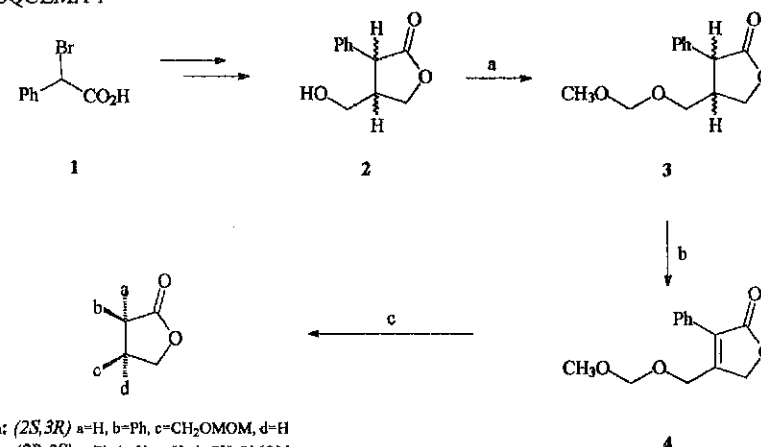
Paulo Marcos Donate (PQ), Daniel Frederico (PG)

A catálise enantiosseletiva utilizando complexos metálicos quirais é um dos métodos mais gerais e flexíveis para a obtenção de compostos orgânicos opticamente ativos. Como melhor exemplo disso, pode-se citar a hidrogenação catalítica assimétrica de olefinas pró-quirais utilizando esses complexos metálicos, principalmente de ródio e rutênio.

Atualmente esta metodologia é muito empregada na síntese de aminoácidos, alcalóides, medicamentos e produtos naturais biologicamente ativos, com elevado excesso enantiomérico.

A aplicação da hidrogenação catalítica assimétrica como indutor de quiralidade, nos possibilitou o estudo da síntese de compostos modelos de produtos naturais biologicamente ativos contendo a função γ -butirolactona, tal como o composto (**5**) utilizando este tipo de reação como etapa chave da estratégia sintética proposta no esquema a seguir.

ESQUEMA 1



5a: (2*S*,3*R*) a=H, b=Ph, c=CH₂OMOM, d=H

5b: (2*R*,3*S*) a=Ph, b=H, c=H, d=CH₂OMOM

5c: (2*R*,3*R*) a=Ph, b=H, c=CH₂OMOM, d=H

5d: (2*S*,3*S*) a=H, b=Ph, c=H, d=CH₂OMOM

(a) MOMCl, DPEA, CH₂Cl₂, t.a., 12 h, 91%. (b) LDA, PhSeCl, THF, -78 °C, 4 h, então H₂O₂, r.t., 82%.

(c) H₂ (50 atm), catalisador quiral, MeOH, t.a., 72-80 h

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela I a seguir.

Laboratório de Síntese Orgânica, Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo

Tabela I – Hidrogenação da butenolida 4 à butirolactona 5 empregando vários catalisadores quirais

Catalisador ^(a)	Conversão de 4 (%)	Rend. ^(b) 5 (%)	Butirolactona 5						
			5a (%)	5b (%)	5 (c or d) (%)		% e.e. ^(c)		[α] _D
					5c (%)	5d (%)	(5a:5)	(5b:5)	
A	46	97	5.4	75.0	1.6	18.0	-	87	+5.3°
B	64	96	0.9	92.0	1.4	5.7	-	98	+5.8°
C	75	98	90.8	0.7	6.3	2.2	98.5	-	-7.3°

^(a) Catalisador:

A = cloreto de [(*R*)-(+)-2,2'-Bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil]cloro(*p*-cimeno)rutênio

B = perclorato de [(*R*)-(+)-2,2'-Bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil](1,5-cicloocta-dieno)rodio(I) complexo com THF (1:1)

C = perclorato de [(*S*)-(-)-2,2'-Bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil](1,5-cicloocta-dieno)rodio(I) complexo com THF (1:1)

^(b) Rendimentos calculados com base na quantidade de butenolida transformada

^(c) Relação dos enantiômeros e pureza ótica (% e.e.) foram determinados por análise de HPLC empregando uma coluna Chiralcel OJ®

A hidrogenação catalítica assimétrica da butenolida 4 foi realizada na presença de complexos quirais de BINAP-Rh ou Ru (relação molar substrato:catalisador = 100:1) em metanol. A conversão do substrato foi da ordem de 64 a 75% com complexos de BINAP-Rh mas não excedeu 46% quando o catalisador de rutênio foi empregado. O rendimento da butirolactona 5 foi muito alto (96-98%) em todos os casos. A hidrogenação da butenolida 4 produziu uma alta proporção da *cis*-butirolactonas **5** (**5a**+**5b**). De fato, uma relação dos isômeros (91.5-92.9):(7.1-8.5) de *cis* (**5a**+**5b**) : *trans* (**5c**+**5d**) foi produzida com catalisadores de Rh enquanto uma relação de 80.4:19.6 (*cis* : *trans*) foi obtido com catalisador de Ru. (~98% e.e.) for the Rh catalysts than for Ru (87% e.e.). Análise do produto da reação por HPLC usando uma coluna quiral e a medida da rotação ótica, permitiram atribuir a configuração 2*R*,3*S* para o enantiômero **5b** obtido da hidrogenação de 4 com o catalisador *R*-(+)-BINAP-Rh ou (*R*)-(+)-BINAP-Ru e a configuração 2*S*,3*R* para o enantiômero **5a** obtido pela hidrogenação com o complexo (*S*)-(-)-BINAP-Rh.

A hidrogenação da butenolida 4 com catalisadores de Rh produziu a butirolactona 5 com elevada seletividade. De fato, o produto 5 foi obtido como uma mistura de isômeros na proporção de 94:6 (*cis*:*trans*) quando complexo (*R*)-(+)-BINAP-

Essa rota sintética pode ser empregada como um método geral eficiente para a síntese assimétrica de γ -butirolactonas funcionalizadas, as quais podem ser utilizadas como materiais de partida ou como blocos construtores quirais para a síntese total de produtos naturais com atividade biológica.

(FAPESP)

Desativação de Catalisadores Cu-Zsm-5 na Reação de Decomposição do Óxido Nítrico

 Suzana M. O. Brito¹
 Heloysa M. C. Andrade*²

As emissões de óxido nítrico contribuem para a chuva ácida, o efeito estufa e a diminuição da camada de ozônio. Nesse sentido, esforços para desenvolver um catalisador capaz de remover NO de emissões industriais e automotivas vêm sendo feitos em todo o mundo.

O catalisador Cu-ZSM-5 tem sido estudado por diversos pesquisadores, já que é um dos mais ativos na remoção de NO. No entanto, os fatores que provocam sua desativação ainda não estão bem determinados [1].

Neste trabalho a desativação da Cu-ZSM-5 por adição de água, oxigênio, óxido nítrico e dióxido de enxofre foi estudada, em condições que tentam reproduzir o que seria encontrado em emissões reais.

Os catalisadores foram obtidos por troca iônica, utilizando-se HZSM-5 como material de partida e solução de nitrato cúprico para troca. Após 24h de agitação o pH foi elevado a 7,0 para conseguir-se zeólitas trocadas excessivamente. A tabela 1 resume as características dos catalisadores preparados.

Tabela 1. Composição e características físico-químicas dos catalisadores

Catalisador ¹	% Cu	% TC	Cu/Al	Cu/Si	S _{BET} (m ² /g)
HZ	—	—	—	—	316
NaZ	—	—	—	—	310
CuZ-64	1,75	64	0,32	0,013	287
CuZ-154	2,89	154	0,77	0,031	288
CuZ-210	3,77	210	1,05	0,041	236
CuZ-ST	3,04	192	0,96	0,033	293

¹razões Si/Al = 22, exceto para CuZ-ST (desaluminizada) que possuía Si/Al = 29

Os testes foram feitos em unidade de bancada. Antes do teste o catalisador era pré-tratado em fluxo de hélio (30 mL/min) a 500°C por 1h (10°C/min). O reator era então resfriado a 250°C e o fluxo era desviado para a mistura reacional, contendo os gases de teste, num fluxo total de 150 mL/min, correspondendo a uma velocidade espacial 45000h⁻¹. A caracterização dos catalisadores foi feita por BET, DRX, XPS, FT-IR e TPR.

Os dados obtidos na caracterização mostraram que o catalisador CuZ-210 apresentou CuO na superfície externa. A análise de XPS indicou a existência de espécies (—Cu—O—)_n nos catalisadores além de íons Cu²⁺ isolados. Os resultados de TPR mostraram dois picos de redução. Os picos a temperatura de 250°C foram atribuídos a espécies poliméricas tipo [Cu—O—Cu]²⁺, Cu⁺—Cu⁺ e (—Cu—O—)_n que são de fácil redução. Estas espécies estariam

¹Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Educação

²Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica

dispersas nos canais da zeólita ou como agregados na superfície externa do catalisador e podem sofrer auto-redução, levando a um enriquecimento dos catalisadores em íons Cu⁺ [2].

Podemos, portanto, afirmar que as espécies de cobre reduzidas, ou facilmente redutíveis, estão estabilizadas na estrutura MFI da Cu-ZSM-5 com altos conteúdos de cobre e que estas espécies são os sítios ativos para a reação.

A presença de O₂ e N₂O na alimentação dos catalisadores provocou uma diminuição da atividade dos catalisadores para a reação. O Oxigênio dificulta a regeneração do sítio ativo e só desorve em temperaturas superiores a 350°C, com conseqüente diminuição do efeito inibidor. O N₂O é decomposto a N₂ e O₂ a altas temperaturas e a desativação é minimizada nesses casos. O tipo de sítio de adsorção de NO e N₂O pode ser o mesmo, o que provocaria desativação por um mecanismo de adsorção competitiva [2].

Os catalisadores são muito sensíveis a presença de vapor d'água, que inibe a reação devido a adsorção competitiva sobre o sítio ativo e pode causar danos irreversíveis a zeólita por efeito de desaluminização. Para os catalisadores testados nesse trabalho a desativação foi completamente reversível e não foi observada desaluminização dos catalisadores na faixa de temperaturas utilizadas (250 - 500°C) com quantidades de água na alimentação até 10%.

A Cu-ZSM-5 é extremamente sensível a presença de enxofre na alimentação, mesmo em quantidades em torno de 75ppm, sendo envenenada em toda faixa de temperaturas testada. A desativação é irreversível e um aumento na temperatura não elimina o efeito desativador do SO₂. O envenenamento ocorre provavelmente pela formação de sulfatos de cobre superficiais, destruindo o sítio ativo.

A figura 1 mostra o efeito dos diferentes gases sobre a atividade do catalisador CuZ-210, mais ativo, a 500°C.

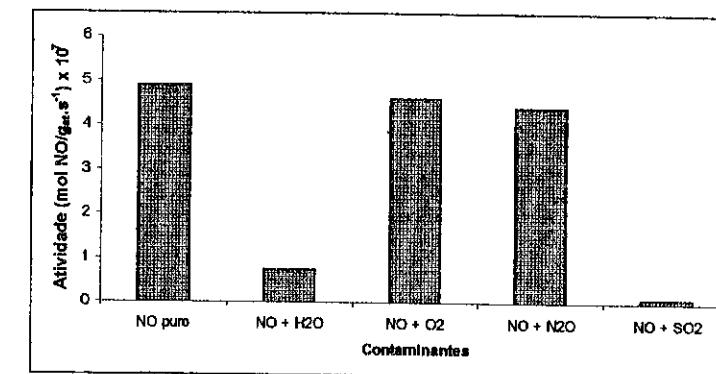


Figura 1. Efeito da adição de outros gases sobre a atividade do catalisador CuZ-210 para a reação de decomposição de NO.

[1] Kharas, K. C. C. e col.; In *Environmental Catalysis*; Armor, J. N. (Ed.); 1994; pp. 39-52

[2] Oliveira, S. M. O.; Tese de doutorado, UFBA, 1999

Modelagem e Simulação do Processo de Reforma Catalítica em Reator de Leito Fixo com Desativação do Catalisador por Coque

Paulo Roberto F. de O. Menezes⁽¹⁾
 Maria de Fátima S. Lopes
 Carlos Augusto de M. Pires

A reforma catalítica é um dos principais processos das refinarias de petróleo e da indústria petroquímica, apresentando-se como uma das mais importantes aplicações industriais da catálise. Através dele, naftênicos e parafinas são convertidos a aromáticos e isoparafinas. As principais reações no processo envolvem a produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir de hidrocarbonetos saturados via desidrogenação de naftênicos e desidroisomerização/ciclicização de parafinas. Reações de isomerização, hidrogenólise e hidrocrackamento também estão presentes envolvendo dezenas de componentes, como também a indesejável formação de coque que desativa o catalisador e influencia a seletividade, ou seja, a distribuição de produtos, comprometendo o desempenho dos reatores. Os catalisadores utilizados são do tipo bimetalico de platina-rênio em suportes ácidos de alumina. O metal constituinte provê a atividade hidrogenante-desidrogenante do catalisador e a alumina acidificada proporciona a atividade em relação à isomerização, ou mesmo ao hidrocrackamento.

Além de sua larga aplicação inicial proporcionando o aumento da octanagem de combustíveis, a reforma foi expandida para a indústria petroquímica com o objetivo de produzir compostos aromáticos de elevados valores comerciais, tais como benzeno, tolueno e xilenos (BTX). Esses compostos são matérias-primas nas indústrias de segunda geração de plásticos, elastômeros e resinas. O hidrogênio é um subproduto que pode ser usado em outros processos petroquímicos ou purificado e comercializado.

Do ponto de vista da análise da reação, a reforma catalítica se constitui em um dos processos mais complexos existentes na indústria petroquímica. Desse modo, apresenta elevado grau de dificuldade para elaboração de um modelo representativo do mesmo. A grande quantidade de compostos presentes na carga de nafta e as inúmeras reações simultâneas somam-se à existência de reatores em série, de tamanhos diferentes, com composições de reagentes e condições de operação variadas a ponto de inverter o sentido no equilíbrio de determinadas reações. Devido a estas restrições e à complexidade intrínseca ao processo global, o estudo cinético da reforma é realizado através de compostos modelos que representam as principais reações desejadas.

O presente estudo apresenta a modelagem e simulação de uma unidade de reforma catalítica com quatro reatores dispostos em série. Todos os reatores são adiabáticos, de leito fixo, caracterizados por uma geometria anular, com fluxo radial centrípeto da carga, operando em regime permanente e transiente, com modelo reacional pseudo-homogêneo, considerando-se os efeitos cinéticos da desativação do catalisador pela formação de coque. A rede de reações é representada por um mecanismo cinético simplificado envolvendo dez espécies químicas. Os compostos orgânicos com oito átomos de carbono são utilizados como

⁽¹⁾ Mestrado em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

componentes-modelo. Os dados operacionais são característicos de condições típicas de plantas em funcionamento em todo o mundo.

Os resultados obtidos correspondem satisfatoriamente àqueles existentes em condições normais de operação de uma unidade de reforma, apresentando uma elevação da concentração de aromáticos no fluido de saída do último reator, como também uma correspondente diminuição na concentração de parafinas e naftênicos. Observa-se a queda de temperatura nos quatro reatores expressando a predominância endotérmica das reações. Também são analisados os efeitos de variações quantitativas em algumas variáveis operacionais dos reatores, tais como pressão total, temperatura, relação da concentração hidrogênio/hidrocarbonetos e velocidade espacial. A desativação do catalisador pela formação de coque é evidenciada pela queda de sua atividade ao longo do tempo de operação de cada reator.

A consistência física do modelo e sua fidelidade às condições existentes em uma planta industrial podem fornecer conhecimentos preditivos dos efeitos das várias variáveis do processo sobre a atividade, seletividade e tempo de vida do catalisador; estimativas de tamanho e custos para o dimensionamento em escala industrial ou mesmo a modificação de parâmetros operacionais, além de se constituir numa importante ferramenta para a otimização do processo, com a qual se estabelece as condições de operação ideais em função das restrições existentes e dos objetivos estabelecidos.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Reações de Hidrogenação e Polimerização via Metáteses Catalisadas por *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ em Meio $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$

Rogério M. Carvalho, Benedito S. Lima Neto

Estudos com o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$, (I), em meio clorofórmio-metanol mostraram uma reação de isomerização formando o ion *cis*- $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{MeOH})_2]^{+2}$, (II)¹. Este ion-complexo apresenta atividade catalítica para promover a polimerização de norborneno *via* metáteses (ROMP: *ring opening metathesis polymerization*) com rendimentos de 30%, em cerca de 2-3 minutos a 50 °C¹. Isto só é possível devido a presença das duas posições lábeis em *cis* na espécie II, permitindo uma rápida formação *in situ* de um carbeno e ativação da função olefina do substrato de uma forma coplanar entre eles, assistidos pela presença das fosfinas quelantes na esfera de coordenação do Ru(II).

Em continuação aos estudos, as reações de ROMP do norborneno na presença de II estão sendo estudadas sob a influência de diversos compostos. Ainda, temos observado que II também pode promover hidrogenação de 1-hexeno.

Em uma típica reação de ROMP, prepara-se uma solução 0,50 mmol.L⁻¹ (10,0 mL) de I em clorofórmio/50 % metanol e deixa-se mediante agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Polinorborneno precipita em até 3 minutos, a 50 °C, após adição de 0,90 g norborneno (10,3 mmoles) e 25 µL de etildiazoacetato (0,2 mmoles). Em reações de hidrogenação, o precursor II é preparado dissolvendo-se 50 mg do complexo I (0,50 mmoles) em 40 mL de clorofórmio/20 % metanol e deixa-se mediante agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Hidrogenação de 1-hexeno (3 mL; 24,2 mmoles) tem sido feita em reator de batelada, mediante 10 atm de H₂(g), a 25,0 °C e 100 rpm.

A influência da adição de compostos ao sistema antes das reações catalíticas tem sido primeiramente estudada no ponto de vista cinético (a 25,0 °C) sem a presença dos substratos. Tem sido observado alterações significativas nos espectros eletrônicos da solução de II quando na presença (20 equivalentes em massa) de NH₄PF₆ ($k_{\text{obs}} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), NBu₄PF₆ ($k_{\text{obs}} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), NBu₄BF₄ ($k_{\text{obs}} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), (NH₄)₂C₂O₄ ($k_{\text{obs}} = 5,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), CH₃COONa ($k_{\text{obs}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), LiClO₄ ($k_{\text{obs}} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), LiBr ($k_{\text{obs}} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), LiCl ($k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) e SnCl₄ ($k_{\text{obs}} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Com Na₂C₂O₄ e NaCl a reação é muito lenta ($k_{\text{obs}} \ll 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Observa-se ponto isobéptico no caso de NBu₄PF₆, NBu₄BF₄, CH₃COONa e LiClO₄. Com NaCl, (NH₄)₂C₂O₄, SnCl₄, e Na₂C₂O₄, observa-se uma diminuição significativa das absorbância. Com LiBr e LiCl observa-se um deslocamento dos λ_{max} e um aumento na absorbância. No caso de NH₄PF₆, ocorre aumento significativo na absorbância sem deslocamento do λ_{max} .

Instituto de Química de São Carlos/USP

Nas reações de ROMP, a adição ao sistema de 20 equivalentes dos sais NH₄PF₆, NaCl, (NH₄)₂C₂O₄, NaCH₃COO, NBu₄BF₄, LiClO₄, LiBr, LiCl, NBu₄PF₆, Na₂C₂O₄ e SnCl₄ resultaram em rendimento de 25, 10, 2,2, 0,7, 55, 65, 68, 14, 50, 0 e 9, respectivamente; (* a polimerização levou 30 minutos).

A hidrogenação de 1-hexeno na presença de II é de 2,3 % em rendimento. A adição de sais ao sistema não altera este resultado.

Conclui-se que o composto II é promissor em sistema de ROMP quando na presença de sais. Encontram-se em estudos a influência de outros compostos salinos para chega-se à conclusão dos reais fatores envolvidos na melhora dos rendimentos observados.

Referência Bibliográfica.

1. Mario S. Matilde Jr., Rogério M. Carvalho, Nougá C. Batista, Mário S. Schultz, Benedito S. Lima Neto, 21ª Reunião Anual/SBQ, Poços de Caldas, 1998.

Geração *in situ* de catalisadores para ROMP a partir de $RuCl_3$ em condições atmosféricas normais e em diferentes solventes orgânicos.

Nouga C. Batista, Daniel R. Cardoso, Douglas W. Franco e Benedito S. Lima Neto

Diferentes reações de metáteses de olefinas cíclicas e acíclicas são catalisadas por íons complexos onde o metal possui uma alta densidade eletrônica, e dentre estes, os complexos de rutênio (II) têm-se mostrado bastante viáveis, visto serem tolerantes a diferentes funcionalidades orgânicas[1]. Entretanto, a síntese de tais complexos na maioria das vezes exigem um manuseio em atmosfera isenta de oxigênio, e ainda, tais complexos apresentam dificuldade de solubilização em função do grupo coordenante.

A partir do estudo do processo de redução $Ru(III)/Ru(II)$ em aminas complexos de rutênio (III) durante reações de **ring-opening metathese polymerization (ROMP)**[2], foi possível desenvolver uma maneira limpa e simples de gerar íons de $Ru(II)$ em solução. Neste trabalho desejamos discutir o processo de redução observado, bem como apresentar ciclos catalíticos condizentes com os diferentes compostos orgânicos identificados por cromatografia gasosa em estudos efetuados em meio etanólico, usando $RuCl_3$ como material de partida.

Em muitas das reações via metátese catalisadas por rutênio (II) em meio etanólico são iniciadas usando compostos de $Ru(III)$ com precursor do catalisador e têm-se associado ao etanol a atividade redutora do íon $Ru(III)$. Entretanto, embora seja possível eletroquimicamente esta reação, a catálise em si, é em geral lenta. Nossos estudos apontam para o uso de ácidos orgânicos como agentes redutores do íon $Ru(III)$. Neste processo é liberado CO_2 o qual nós temos determinado quantitativamente usando água de barita ($Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$). Curiosamente os mesmos ácidos não liberam CO_2 quando as reações são realizadas em H_2O . As reações com etanol não liberam CO_2 , mas nós temos identificado por cromatografia gasosa picos de aldeído e outras espécies que ainda estão em fase de caracterização. Todas as reações de catálise usando ácidos orgânicos como redutor, têm-se observado um aumento significativo nas velocidades de ROMP. Ainda, tais ácidos surge com uma alternativa de reduzir rutênio (III) em solventes apolares, onde estes, por si só, não funcionam como agentes redutores.

Bibliografia

1. Snyder, D. M.; J. Chem. Ed.; V. 73, nº 2, 1996, 155 – 158.
2. Batista, N. C., Mcgarvey, B. R., Franco, D.W. and Lima Neto, B. S, EPR study of the reduction of $Ru(III)$ during the polymerization reactions by metathesis; XXXII International Conference on Coordination Chemistry, Santiago, Chile, 1997.

Instituto de Química de São Carlos/USP.

Avaliação da Zeólita Ferrierita na Reação de Isomerização de Buteno-1 a Isobuteno

Débora Prado Batista Peixoto¹
Antonio S. Araújo²
Maria Isabel Pais da Silva¹

INTRODUÇÃO

Recentemente, a reação de conversão catalítica de butenos lineares começou a ser empregada como fonte de obtenção de isobuteno, matéria prima para a reação de síntese do MTBE usado como aditivo de gasolina. Esta reação de isomerização do butenos lineares a isobuteno (isomerização de cadeia) depende diretamente de características como a acidez dos sítios ativos, devido a baixa estabilidade do íon carbênio primário intermediário e do tamanho dos poros do catalisador. Um tamanho de poro grande (6,5 Å) favorecerá as reações colaterais de dimerização ou oligomerização da carga ou de isobuteno além da formação de coque, enquanto que poros demasiadamente pequenos impediriam a formação de alquenos ramificados metílicos devido a impedimentos estéricos (1).

Visando verificar a influência da estrutura e da acidez do catalisador na reação de isomerização do buteno-1, a zeólita ferrierita que possui dois tipos de canais unidimensionais interconectados sendo um com anéis de 10 membros (5,4 x 4,2 Å) e o outro de 8 membros (4,8 x 3,5 Å), foi comparada com uma peneira molecular do tipo SAPO-11 que apresenta somente unidimensionais com anéis de 10 membros (6,3 x 3,9 Å) e mais baixa acidez.

METODOLOGIA

A amostra de ferrierita na forma ácida foi obtida por troca iônica com acetato de amônio. A peneira molecular SAPO-11 foi preparada segundo procedimento descrito na literatura (2). Foram feitas análises de desorção com temperatura programada (TPD) de amônia e acidez pela adsorção de piridina seguida de infravermelho para determinação de acidez e distribuição da força ácida. A técnica de difração de raio-x foi utilizada para verificar que a troca iônica e a calcinação não acarretou alteração da estrutura cristalina da ferrierita de partida. A composição química foi determinada usando as técnicas de fluorescência de raio-x e espectrometria de absorção atômica, permitindo escrever as células unitárias como: $H_{3,6}K_{0,1}[(AlO_2)_{3,7}(SiO_2)_{32,3}]$ para a ferrierita e $(Si_{3,85}Al_{19,2}P_{17,4})O_{80}$ para a SAPO-11.

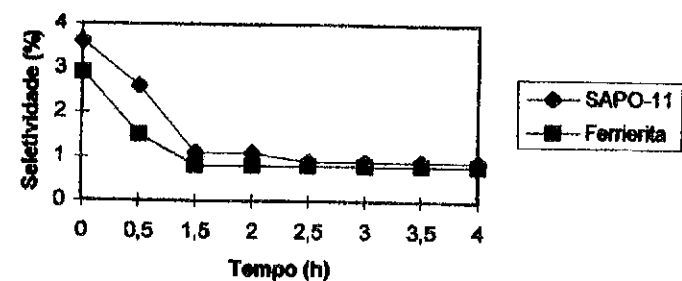
Foram feitos testes catalíticos utilizando a ferrierita e a peneira molecular SAPO-11 na reação de isomerização de buteno-1 a isobuteno para velocidade espacial de 30 h⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma análise conjunta dos resultados de TPD de NH_3 e espectroscopia no infravermelho após adsorção de piridina mostra que a zeólita ferrierita apresentou sítios de força ácida variável de moderados a fortes com uma alta relação de acidez Bronsted/Lewis. Já a SAPO-11 só apresentou sítios de força ácida moderada com uma relação acidez Bronsted/Lewis muito baixa. Nos testes catalíticos verificou-se uma maior conversão do buteno-1 para a zeólita ferrierita do que para a peneira molecular SAPO-11, conforme pode ser observado na figura 1, tendo a

¹Departamento de Química da PUC-RJ

²Instituto de Química da UFRN



isomerização de posição ocorrido em maior proporção que a de cadeia para ambos os catalisadores. A seletividade a isobuteno foi superior para a SAPO-11 no início da reação alcançando níveis aproximados após 1,5 horas de teste, enquanto a ferrierita mostrou um maior percentual de pesados e leves, de acordo com distribuição de produtos da corrente de saída do reator. Os sítios de maior força ácida presentes na zeólita ferrierita seriam responsáveis pela maior formação de produtos leves e pesados, favorecendo as reações de dimerização do buteno-1 e o craqueamento posterior dos octenos formados à hidrocarbonetos na faixa C₁-C₃.

CONCLUSÕES

A peneira molecular SAPO-11 não apresenta canais com anéis de 8 membros, logo seriam os canais contendo anéis de 10 membros os responsáveis pela seletividade dos dois catalisadores nesse tipo de reação. Eles ajudariam o confinamento dos sítios ativos evitando as reações laterais. Outra conclusão é que não parece ser necessário um catalisador contendo sítios de elevada força ácida para favorecer a reação de isomerização do buteno-1 a isobuteno, visto que a SAPO-11 que não apresenta sítios desse tipo, mostrou seletividade superior.

Como estes primeiros resultados foram obtidos em velocidade espacial alta, que não favoreceu muito a reação de isomerização de cadeia, as conclusões acima devem ser consideradas para condições de baixa conversão a esta reação. Mas, Houzvicka (3) também encontrou alta seletividade para uma SAPO-11 em condições de maior conversão a isobuteno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Kogelbauer, A., Nikolopoulos, A.A., Goodwin, J.G., Marcelin, G., *J.Catal.*, **152**, 122-129 (1995).
- 2- Araújo, A.S., Melo, R.A.A., Diniz, J.C., Silva, A.O.S., *Anais do 8º Seminário Bras. de Catálise, IBP*, **2**, 247 (1995)
- 3- Houzvicka, J., Diefenbach, O., Ponec, V., *J. Catal.*, **164**, 288-300 (1996).

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

EFEITO DO SULFATO NA CRISTALIZAÇÃO DE NaY

José Marcos Moreira Ferreira⁽¹⁾, Alexandre Figueiredo Costa⁽¹⁾, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar⁽¹⁾, Marcelo de Castro Amara⁽²⁾

RESUMO

A cristalização de zeólita Y com semente foi estudada em presença de sulfato de sódio para verificar seus efeitos sobre a cinética da reação, tamanho de cristalito e SAR (relação molar SiO₂/Al₂O₃). Observou-se que o SAR depende basicamente da quantidade de sódio da mistura reacional, independente de sua fonte (hidróxido ou sal). O tamanho de cristalito aumenta com o aumento da concentração de SO₄²⁻, aumentando também, embora de forma mais suave, com a concentração de OH⁻. A cinética de cristalização não é muito afetada pela substituição de hidróxido de sódio por sulfato de sódio, ao se aumentar o NAR (relação molar Na₂O/Al₂O₃) da mistura reacional. Os resultados obtidos permitem discutir o mecanismo de reação. Aparentemente, a presença de sulfato afeta a etapa de nucleação que antecede o crescimento cristalino, com impacto direto sobre o tamanho de cristalito.

ABSTRACT

The crystallization of NaY zeolite with seeds was studied in the presence of sodium sulfate aiming at verifying the effects thereof upon the reaction kinetics, crystallite size and SAR (SiO₂/Al₂O₃ molar ratio). It has been observed that SAR depends basically upon the amount of sodium in the reaction mixture, regardless of its source (hydroxide or salt). Crystallite size increases with the increase of SO₄²⁻ concentration, also increasing, although more smoothly, with OH⁻ concentration. Crystallization kinetics is not much affected when substituting sodium sulfate for sodium hydroxide, by increasing reaction mixture NAR (Na₂O/Al₂O₃ molar ratio). The results obtained entitle one to discuss the mechanism of reaction. Apparently the presence of sulfate affects the nucleation step prior to crystal growth, directly impacting crystallite size.

(1) CENPES/PETROBRAS
(2) Escola de Química - UFRJ

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Método Não Convencional de Síntese de Materiais Cerâmicos Porosos Utilizados como Suportes Catalíticos – Dados Termodinâmicos.

- Maria Conceição Greca¹
- Ana Maria Segadães²
- Caetano Moraes³

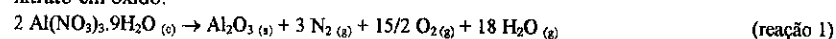
A obtenção de um material cerâmico poroso com todas as características desejadas para sua utilização como suporte catalítico é extremamente complexa.

Os métodos de produção destes materiais costumam ser classificados em convencionais e não convencionais.

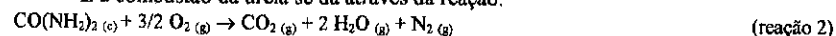
Dentre os métodos não convencionais há um método, ainda pouco divulgado, de síntese de pós por reação de combustão. Este método consiste no aquecimento até a ebulição e auto-ignição de misturas de sais metálicos e combustíveis orgânicos, que dispensa as habituais etapas intermediárias de decomposição e/ou calcinação. Esta reação é exotérmica, auto-sustentada e muito rápida, resultando um pó fino de óxido, geralmente cristalino.

A escolha dos sais metálicos depende, principalmente, das suas temperaturas de fusão, que deverão ser inferior à de decomposição do combustível e da temperatura do combustível ou da mistura de combustíveis, determinada pela temperatura de chama e pelo volume de gases que os mesmos produzem.

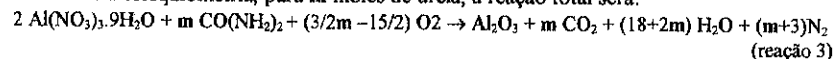
Na síntese da α -alumina pura, material utilizado como suporte catalítico por reação de combustão, a partir do nitrato de alumínio – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e uréia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ como combustível, o sal precursor tem a seguinte proporção, calculada a partir da decomposição do nitrato em óxido:



E a combustão da uréia se dá através da reação:



Pela estequiometria, para m moles de uréia, a reação total será:



O calor de combustão da uréia a 298°C, calculado com base nos dados termodinâmicos de entalpia de formação [$\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{C})$] é de -129,93 kcal/mol e o da reação de formação da α -alumina, é de +354,45 kcal/mol. Se a reação de formação da α -alumina ocorresse àquela temperatura e com base unicamente na variação de entalpia, seriam necessários 2,73 mol de uréia para a formação de 1,00 mol de α -alumina, ou seja, 354,45/129,93.

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

³ Coordenador de Química Industrial do Instituto Nacional de Tecnologia e Professor do Departamento de Engenharia Química da Escola de Química/UF RJ.

A partir de cálculos termoquímicos para misturas combustível/oxidante, o total de valências dos elementos oxidantes e redutores dos precursores deve ser igual ao do combustível. Neste caso, o total de valências dos precursores é de -15 e do combustível (reduzidor) é de +6. A quantidade estequiométrica de combustível (uréia) necessária para a liberação de energia máxima, será então de 5,00 moles. Isto significa que as proporções dos reagentes, em termos molares, será de $2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : 5 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Através dos cálculos dos calores de combustão e formação, são necessários 2,73 moles de uréia para a síntese de 1,00 mol de α -alumina e, no caso de um sistema aberto, a temperatura teórica da chama é dada pelos produtos da reação estequiométrica que são: $\text{Al}_2\text{O}_3 + m \text{CO}_2 + (18+2m) \text{H}_2\text{O} + (m+3) \text{N}_2$, onde $m=5,00$ moles.

A partir dos calores específicos de cada componente reacional, o calor disponível será dado por:

$$Q = (m - 2,73) \times 129,93 \times 10^3 \text{ [cal]} \quad \text{(equação 1)}$$

enquanto que o calor absorvido será dado pela equação:

$$Q = 0,07275 T^2 + 0,00547 m T^2 + 152,07 T + 31,24 m T - 51,57 \times 10^3 - 9,794 \times 10^3 m \text{ [cal]} \quad \text{(equação 2)}$$

e a temperatura teórica da chama será dada igualando-se as equações 1 e 2 e substituindo-se o valor de $m = 5,00$ moles nestas equações o que resulta em 702°C (975 K).

Experiências em laboratório foram realizadas na tentativa de se registrar a temperatura desenvolvida na reação de combustão para a obtenção de α -alumina em sistema aberto. Estas temperaturas ficaram na faixa de 820 - 1000°C (1093 - 1273 K), sendo detectado um erro de $\approx 14\%$ em relação ao valor teórico calculado a partir dos dados termodinâmicos do sistema reacional.

Oxidação Seletiva de CO/H₂ sobre Catalisadores Tipo Cu-MFI

- Tânia Regina O. de Souza¹
- Heloysa Martins C. Andrade²

INTRODUÇÃO

A busca de um combustível alternativo, não agressivo ao ambiente, levou ao estudo de novas tecnologias, como a utilização de hidrogênio em célula combustível do eletrodo do polímero (PEFCs)¹ e células combustíveis de óxido sólido (SOFC)², para produção de energia elétrica limpa. Entretanto o monóxido de carbono é contaminante dos combustíveis reformados de gás natural e metanol, os quais são utilizados nestas células. Nas PEFCs são utilizados catalisadores convencionais de Pt e nas SOFC usam-se catalisadores de níquel.

Em estudo feito por Igarashi e colaboradores¹, usando catalisadores de Pt suportados em zeólitas de diferentes morfologias e alumina, verificou-se que a seletividade para oxidação seletiva do CO aumenta com a diminuição do tamanho de poro da zeólita. No presente estudo a atividade da zeólita H-ZSM-5 modificada com Cu, Zn, por troca iônica ou por substituição isomórfica foi investigada na oxidação seletiva de CO em presença de H₂.

EXPERIMENTAL

O catalisador CAT A foi preparado por troca iônica dos cátions Cu e Zn a partir de uma zeólita H-ZSM-5 (Degussa) e o catalisador CAT B foi preparado por substituição isomórfica desses cátions. Foram feitos espectros de FTIR de CO quimissorvido sobre os catalisadores, na região de 2500 a 1400 cm⁻¹. A área específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET, os perfis de redução por TPR e a análise estrutural por difração de Raio-X.

A oxidação seletiva do monóxido de carbono foi realizada em um reator de leito fixo, acoplado a um cromatógrafo de gás em linha. Os catalisadores foram oxidados *in situ* com ar (20mL/min) por uma hora. A razão molar CO:H₂:O₂ foi de 1:1:0,5 e balanço de nitrogênio, a faixa de temperatura foi de 250-450°C e a velocidade espacial foi de 5080 h⁻¹. Os gases H₂, O₂ e CO foram separados em uma coluna peneira molecular 5A e o CO₂ em uma coluna porapak Q. Para análise da influência do estado de oxidação do cobre sobre a conversão de CO, foram feitos testes nas mesmas condições operacionais com razão molar CO:O₂ = 1:0,5, com os catalisadores tanto no estado oxidado quanto reduzido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A área específica dos catalisadores preparados pelos métodos supracitados, não diferiram significativamente, ficando em torno de 270 m²g⁻¹ e o teor de cobre de 1,5%.

¹Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química - UFBA

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

A caracterização destas amostras por quimissorção de CO encontram-se na tabela 1, onde as bandas associadas à presença de Cu⁺ podem ser explicadas considerando: i) o pré-tratamento a alta temperatura (400 °C) e o alto vácuo que pode contribuir para redução do cobre presente na amostra como ion isolado, pequenos clusters ou óxido³, ii) a própria interação CO - Cu²⁺ que é redutora; iii) a baixa concentração.

Tabela 1: Análise do FTIR

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Catalisador
2150 - 2177	CO adsorvido em Cu ⁺ isolado	CAT A, CAT B
2130 - 2146	CO adsorvido em Cu ²⁺ isolado	CAT A, CAT B
1618 - 1630	CO/Si em ambiente redutor	CAT A

A Figura 1 mostra os perfis de redução dos catalisadores CAT A e CAT B. O perfil de redução apresentado pelo catalisador CAT A foi atribuído à redução de ions Cu²⁺ isolados em posição de troca. O pico de redução apresentado pelo CAT B foi associado ao cobre como cátion de compensação.

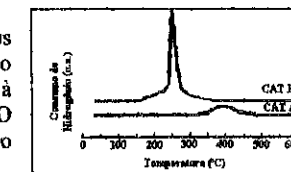


Figura 1: Perfil de redução do catalisador CAT A e CAT B.

De acordo com os resultados de difração de raio-x todas as amostras apresentam alta cristalinidade, a única fase presente é MFI e não foi detectado óxido de cobre (≥ 4 nm).

CONCLUSÕES

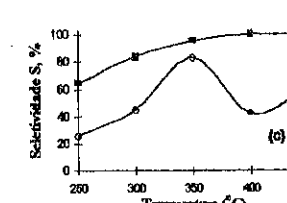
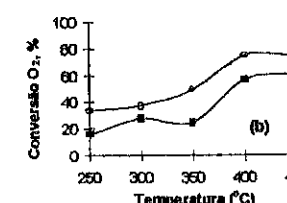
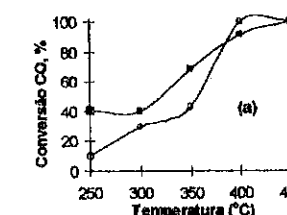
Os catalisadores foram seletivos na faixa de temperatura de trabalho, sendo que o CAT A foi mais ativo a temperatura mais baixa comparado ao CAT B.

A análise dos resultados demonstrou que o catalisador preparado por troca iônica sucessiva dos cátions Cu²⁺, Zn²⁺, no estado oxidado apresenta 100% de conversão a 400°C, já no estado reduzido necessita de temperatura superior a 450°C. O catalisador preparado por substituição isomórfica apresentou conversões muito próximas entre o estado oxidado e reduzido.

A resistência da Cu,Zn-MFI ao vapor d'água, revela que este seja um catalisador promissor para um sistema de remoção do monóxido de carbono nos gases reformados em substituição aos catalisadores convencionais.

REFERÊNCIAS

1. Y. S. Matros, G. A. Bunimovich, A. e S. Noskov, *Catalysis Today*, 17, 1993, 261.
2. H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki e M. Watanabe, *Appl. Catal. A: General*, 159, 1997, 159.
3. K. M. Minachev e E. S. Shpiro, *Catalyst Surface: Physical Methods of Studing*, CRC Press, 1990.


 Figura 2: Conversão de CO (a), conversão de O₂ (b) e seletividade S(c) em função da temperatura. (O) CAT A (■) CAT B.



10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

HYDROGEN SELECTIVE CERAMIC MEMBRANES: APPLICATION TO THE TRANSFORMATION OF GREENHOUSE GASES

S. Ted Oyama
Environmental Catalysis and Materials Laboratory
Chemical Engineering Department
Virginia Tech

Abstract

In recent years, considerable attention has been directed towards mitigating the adverse effects of greenhouse gases. Two of these, methane and carbon dioxide, can be converted to syngas (a mixture of CO + H₂) through the dry reforming reaction $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2H_2$. However, the reversibility of the reaction limits the maximum conversion of the reactants. This limitation can be overcome by selective removal of H₂ with membranes providing a means to effect separation during reaction.

In this work we describe the preparation of modified Vycor glass membranes by several methods: polymerization, dip coating, sol-gel impregnation and chemical vapor deposition (CVD). It was found that membranes formed by the CVD of tetraethyl orthosilicate exhibited hydrogen selectivities of 100% with respect to CH₄, CO, CO₂ and H₂. He transport of hydrogen was not through Knudsen diffusion, but was activated and involved atomic hydrogen species. The membrane was also stable to several hydrothermal stresses (10% H₂O at 873K) for tens of hours of operation. As a result of simultaneous reaction and separation, conversions were higher than those obtained in a packed-bed reactor operated at the same conditions and exceeded equilibrium levels.

A one-dimensional mathematical model was developed to simulate the performance of three reactor systems: a fixed-bed reactor, a partially selective membrane reactor and a totally selective membrane reactor. The model provided good agreement between experimental and theoretical results for all three configurations. Calculations also indicated that axial temperature gradients and pressures drop across the bed were negligible.



10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

"SEQUENCE CONTROL IN OLEFIN POLYMERIZATION: ALTERNATING AND BLOCK POLYMERS"

Robert Waymouth, Department of Chemistry,
Stanford University, Stanford CA 94305

The physical properties of copolymers are determined both by the comonomer content and the sequence distribution of the comonomers. We have recently initiated studies on the design of metallocene systems for the control of sequence distribution in olefin polymers and copolymers. For propylene homopolymers, control of the stereosequence distribution leads to novel propylene elastomers. By use of catalysts which fluctuate between chiral and achiral forms, a stereoblock polypropylene is formed which have interesting elastomeric properties. We have recently exploited a family of rheoptical techniques to study the physical properties of these novel elastomers.

We have also recently developed catalysts which copolymerize ethylene and propylene to give highly alternating copolymers. The copolymerization of ethylene and propylene with MAO-activated metallocenes Me₂C(3-MeCp)(Flu)ZrMe₂ (1) and Me₂C(3,4-Me₂Cp)(Flu)ZrMe₂ (2) yields highly alternating ethylene / propylene copolymers. These results show the potential of metallocenes to prepare copolymers of defined non-random sequence distribution.

Ruthenium catalysts on the path toward green chemistry

Pierre H. Dixneuf, and Christian Bruneau

UMR 6509 CNRS-Université de Rennes
'Organométalliques et Catalyse : chimie et électrochimie moléculaires'

One important aspect of chemistry for the next millenium will deal with the transfer to industry of clean chemical processes involving no toxic raw materials or by-products. These processes require high selectivities in order to combine, under mild conditions, two or more reagents to afford only one product. This means no separations and thus atom and energy economy.

No doubt that catalysis will play an important role in this effort to protect our environment. This decade has already been highly devoted to this search and catalytic reactions are now promising.

The aim of the lecture will be to present several novel aspects of homogeneous catalysts involving ruthenium precatalysts which fit with these objectives such as

- selective transformations of alkynes [1]
- promotions of catalytic C-C bond formation [2]
- alkene metathesis [3] and
- use of CO₂ to produce optically active derivatives [4]

[1] C. Bruneau, et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 507-512

[2] S. Dérien et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1405-1406

[3] A. Fürstner, M. Picquet et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 1315-1316 ;

M. Picquet, C. Bruneau et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 2249-2250

[4] P. Le Gendre, C. Bruneau et al, *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 1806-1809

A importância das reações de transferência de hidrogênio para o processo de craqueamento catalítico

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar^{1,2}

RESUMO

Discute-se, aqui, a reação de transferência de hidrogênio como uma das variáveis determinantes da composição da gasolina resultante do processo de craqueamento catalítico. Explica-se, à luz das teorias de Pine e da hidrofobicidade zeolítica, o mecanismo clássico de consumo de olefinas. A seguir, apresentam-se métodos de determinação da capacidade de transferir hidretos, com vantagens e desvantagens. Finalmente, comentam-se os principais fatores que influenciam a transferência de hidrogênio, com ênfase à estrutura do componente ativo do catalisador (zeólita) e sua composição, considerando, principalmente a relação sílica/alumina da rede (SAR) e a presença ou não de terras raras como aditivos.

ABSTRACT

The hydrogen transfer reaction is discussed as one of the determining variables of the FCC gasoline composition. Using Pine's theory and the theory of zeolite hydrophobicity, the classical mechanism of olefin consumption is explained. Furthermore, methods of hydrogen transfer determination are presented, as well as their advantages and drawbacks. Finally, one comments about the main factors that have influence on hydrogen transfer, special emphasis being given to the structure of the main active component of the catalyst (zeolite) and the composition thereof, with particular attention to the framework silica-to-alumina ratio (SAR) and the presence of rare earth cations.

1. INTRODUÇÃO

Há vários anos, propôs-se a reação de transferência de hidrogênio para esclarecer dois fatos intrigantes que ocorriam no craqueamento catalítico. O primeiro era a quantidade excessiva de parafinas formadas em relação à de olefinas – na verdade, os principais produtos da reação via íons carbênio [1,2]. O segundo dizia respeito à formação de coque e subsequente perda de atividade do catalisador [26]. Já que no coque se constatava baixa relação H/C, admitiu-se que ele seria uma fonte de hidrogênio capaz de saturar olefinas, produzindo parafinas pela reação denominada "transferência de hidrogênio", o que explicaria a alta relação parafinas/olefinas observada em muitos sistemas usando reações-modelo.

¹CENPES/Petrobras/DITEP

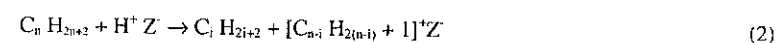
²Escola de Química/ UFRJ

Por outro lado, quando se utilizavam cargas reais como gasóleo, o conceito de "transferência de hidrogênio" (ou "de hidreto", como preferem alguns) foi bastante conveniente para explicar diferentes seletividades obtidas no craqueamento usando catalisadores distintos [3-6]. Na reação (1), ficava claro que a transferência de hidrogênio era deletéria para o craqueamento. Consumindo três moléculas de olefinas e uma de naftênico, produziam-se três parafinas e apenas um aromático. Este efeito era fundamental para a octanagem da gasolina resultante, pois a octanagem da mistura P+A era sempre inferior à da N+O [27].



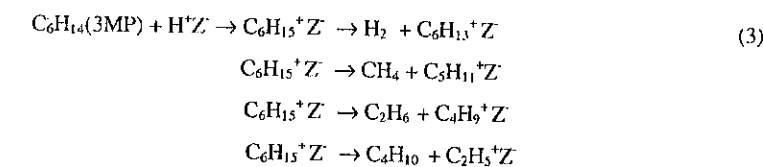
2. MECANISMO

Apesar da importância da reação de transferência de hidrogênio, muito pouco tem sido relatado na literatura especializada descrevendo detalhadamente seu mecanismo. Além do mecanismo clássico via sítios ácidos de Brønsted, a possibilidade da existência de um mecanismo que envolva radicais livres não é descartada [7]. De qualquer modo, é bastante aceito, hoje, que o craqueamento de parafinas passa por uma etapa inicial em que ocorre a protólise da molécula [8,9,10] por intermédio de um sítio forte de Brønsted na superfície do catalisador, conforme demonstrado na reação (2):



Tal processo leva à formação de uma parafina e um íon carbênio – proveniente da dissociação de uma espécie de transição conhecida como íon carbônio. Acredita-se que o íon carbênio sofra rápida dessorção, formando uma olefina, ou, ainda, que ocorra isomerização prévia, gerando uma olefina ramificada. Por intermédio deste mecanismo, seriam formadas parafinas e olefinas em razão 1/1. O conceito de transferência de hidrogênio apareceu para explicar o fato de surgirem, em muitos casos, relações parafinas/olefinas superiores a 1. Há que se deixar claro, no entanto, que, mais recentemente, Wojciechowski [11] propôs um mecanismo de craqueamento por reações em cadeia, com base em antigos estudos da pirólise de hidrocarbonetos em fase gasosa. Desta forma, é possível explicar uma alta relação parafinas/olefinas sem transferência de

hidrogênio. Tomando-se como exemplo a reação de craqueamento de 3 metil-pentano (3MP), ocorreriam as seguintes reações:



A decomposição do íon carbônio para formar diferentes íons carbênio é capaz de gerar parafinas variando de C₁ a C₄ (embora C₃ não seja permitida por razões geométricas). De acordo com o mecanismo tradicional, tais carbocátions sofreriam dessorção, formando olefinas. Admitindo, contudo, que permaneçam adsorvidos por um certo tempo, é possível afirmar que parafinas da fase gasosa, por um mecanismo clássico tipo Rideal, sejam capazes de interagir com tais íons carbênio, formando novos íons carbônio. Estes, por sua vez, seriam decompostos em parafinas e mais íons carbênio, dando seqüência à reação em cadeia.

3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Nos métodos para determinar a capacidade de um catalisador de promover a transferência de hidrogênio, geralmente utiliza-se uma reação modelo. Nela, colocam-se moléculas com maior ou menor facilidade de transferir hidreto em contato com o catalisador em reatores contínuos ou em batelada. Há relatos de várias delas, com inúmeras vantagens ou desvantagens.

Magnoux e colaboradores [12] propuseram ciclo-hexeno como reagente, pois é possível acompanhar, conforme demonstrado na figura 1, além da transferência de hidrogênio por intermédio da formação de ciclo-hexano, a isomerização (pela formação de metil-ciclo-pentenos), o craqueamento (pela formação de C₃) e a oligomerização (pela formação de dímeros). Geralmente, quando se coloca em gráfico a seletividade em ciclo-hexano contra conversão, obtêm-se linhas retas. Costuma-se calcular a transferência de hidrogênio (TH) pela inclinação da reta e normalizá-la dividindo-se pela seletividade a

metil-ciclopentenos (isomerização), já que TH é uma reação bimolecular e isomerização é monomolecular. Este método foi confirmado em outras publicações [13,14].

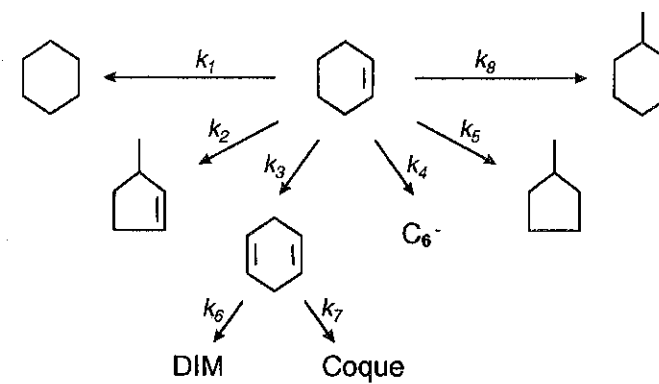


Figura 1a. Modelo Cinético Global

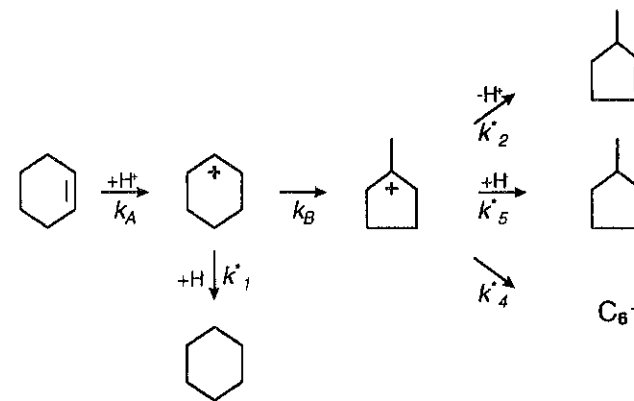


Figura 1b. Principal Ramo da Reação

Figura 1. Esquema de Reação para conversão de ciclo-hexeno. (C_6^- corresponde aos produtos de craqueamento e DIM aos produtos de dimerização).

Sedran e de La Puente [15] levaram a termo esta reação em *riser simulator*, demonstrando claramente que a TH é função de tamanho de cela unitária do catalisador. Já Galiano e Sedran [24], estudando o craqueamento de $n-C_{16}$ sobre zeólitas de

diferentes tamanhos de cela unitária, uma vez mais demonstraram que, quanto menor o valor de A_0 , mais olefinas são produzidas, porque a reação [1] é dificultada (Figura 2).

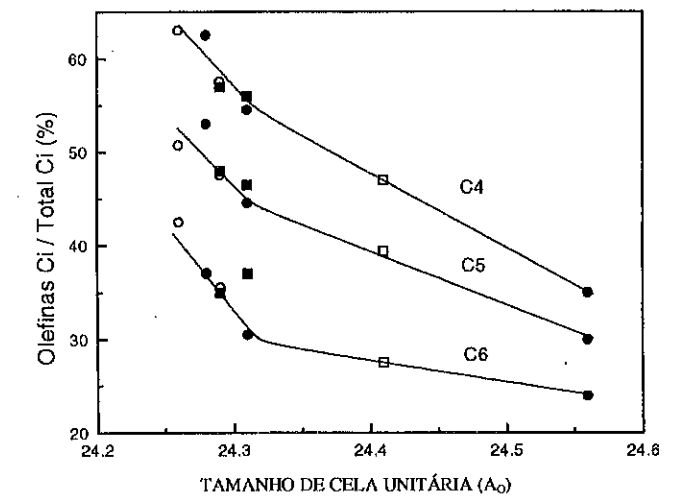


Figura 2 - Influência do parâmetro de cela unitária sobre a TH, usando $n-C_{16}$ como reagente.

Falabella e colaboradores [16,17], por sua vez, propuseram decalina como bom agente para determinar TH. Seus resultados mostram que tolueno, fenil-buteno, metil-indanos, tetralina e naftaleno são os principais produtos oriundos da TH, todos terciários.

De modo semelhante, utilizou-se também propeno como molécula-modelo em vários experimentos [18,19,20].

O trabalho de Cook e colaboradores [21] é, sem dúvida, uma excelente tentativa de quantificar TH em sistemas reais. Os autores doparam cargas reais com antraceno, e acompanharam a TH por intermédio da isomerização deste a fenantreno. Segundo eles, não se pode converter diretamente antraceno a fenantreno. Deve-se, primeiro, sofrer TH a hidro-antracenos, que se isomerizam, então, a hidro-fenantrenos. Estes últimos

rapidamente perdem seus hidrogênios, por serem pouco estáveis, gerando fenantreno também por intermédio de uma segunda reação de TH. Como são refratários ao craqueamento, servem bastante bem para dopar cargas de gasóleo e medir TH nas condições de reação.

4. FATORES QUE INFLUENCIAM A TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Vários fatores – tanto no que diz respeito à composição e estrutura do catalisador quanto às condições de reação – têm grande influência sobre a reação de TH. Um dos mais relevantes é, sem dúvida, a temperatura. Tsang e colaboradores [20], mostram que, para várias relações sílica/alumina da zeólita ZSM-5, a reação de TH cai com o aumento da temperatura. O valor de 300 °C parece ser efetivo para quantificar TH. Por esta razão esta temperatura é usada em muitas reações-modelo. Ainda segundo Tsang, pode-se constatar que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem grande influência sobre TH; quanto maior esta razão, menor a capacidade de transferir hidrogênio. Este efeito de estrutura foi explicado por Pine e colaboradores [3] em sua consagrada teoria N-N-N (*Next Nearest Neighbour*). Pine admite que, se a TH for uma reação bi-molecular, será favorecida pela presença de maior número de sítios ácidos vizinhos. Como estes sítios são associados aos alumínio, quanto mais alumínio na rede, maior a probabilidade de ocorrência de TH.

A teoria de Pines, no entanto, não é única. Outros autores [22,23] dizem que a reação de TH é afetada pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, por razões de hidrofobicidade. A hidrofobicidade cresce quando o teor de Al na rede zeolítica diminui; a afinidade por moléculas mais polares, como as olefinas, diminui. A concentração dentro das cavidades zeolíticas diminui também e, como a TH é bi-molecular, a queda na concentração de olefinas dentro das cavidades desfavorecerá a reação.

A influência do parâmetro de cela unitária de zeólita (ou da razão sílica/alumina) é inegável. Dados clássicos de Pine [3] constata que o RON e o MON da gasolina e a atividade do catalisador são afetados pelo parâmetro de cela unitária. Quanto menor este, maior a octanagem, o que pode ser explicado admitindo-se que, ao se diminuir A_0 , aumenta-se a concentração de olefinas. No entanto, há queda de atividade, pois diminui o número de sítios ativos, representados pelos átomos de alumínio na rede. Nota-se, ainda, a queda no valor de A_0 implica maior formação de leves, ou de

sobrecraqueamento. Ao se diminuir o A_0 por desaluminização, os sítios se tornam mais afastados e, com isso, a força de cada um aumenta. Os mais fortes serão os responsáveis pelo sobrecraqueamento, o qual conduz à geração de moléculas menores (leves).

Além da temperatura e da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da rede, destaca-se a influência das diferentes estruturas da fase ativa sobre a TH. Guan e colaboradores [25] demonstram que (tabela 1), em catalisadores com rectorita pilarizada, há pouca transferência de hidrogênio, mesmo quando comparada a USY ou ZSM-5.

Tabela 1 - Transferência de Hidrogênio (TH) em catalisadores contendo USY, ZSM-5 e rectoritas pilarizadas (Al-PIR)

	Al-PIR	5% USY	5% ZSM-5
TH	3	22	5
C/C ₄ total	11.2	0.2	3.7

De modo similar, Xie e colaboradores [31] utilizaram argila pilarizada (PILC) no craqueamento de gasóleo, comparando-a com catalisadores contendo USY e ZSM-5. De acordo com os dados que constam da tabela 2, onde se apresenta uma análise PIONA da gasolina resultante, a olefinicidade desta é mais alta para catalisadores com base em ZSM-5 e mais baixa para os que contêm USY. Tal olefinicidade é uma função da TH, a qual, por sua vez, depende das características do componente ativo do catalisador.

Tabela 2 - Análise PIONA da nafta resultante do craqueamento

Catalisador	CAT1	CAT2	CAT3
Componente ativo	HZSM-5	USY	PILC
Composição % p/p			
n-parafinas	8.60	6.43	5.45
i-parafinas	17.99	38.26	37.04
olefinas	56.06	25.22	30.14
naftênicos	5.54	7.91	10.53
aromáticos	11.81	22.18	16.84

É necessário destacar a importância do papel das terras raras. Terras raras são importantes aditivos do catalisador de craqueamento (FCC) comercial, sendo introduzidas por troca iônica no componente zeolítico. A introdução das terras raras visa a aumentar a estabilidade hidrotérmica da zeólita, bem como a um aumento de sua acidez protônica, o que promove uma maior atividade final do catalisador [28].

Ao modificarem a acidez zeolítica, terras raras modificam consideravelmente a seletividade das reações envolvidas no processo de craqueamento, apresentando direta influência sobre a octanagem da gasolina (RON e MON). Scherzeir [6], citando O'Connor [27], deixa claro que, embora afetem consideravelmente RON, terras raras têm pequena influência sobre o MON. De fato, quanto maior o teor de terras raras na zeólita, menor o RON, embora o MON permaneça quase constante. A explicação seria o fato de, segundo os autores, terras raras favorecerem a transferência de hidrogênio, diminuindo a concentração de olefinas e, por conseguinte, o RON.

O papel das terras raras sobre a transferência de hidrogênio (TH) foi discutido com mais detalhes em recentes publicações de Falabella e colaboradores [29, 30]. Estudando o craqueamento de ciclo-hexeno sobre zeólitas NaY que sofreram troca iônica com diferentes fons de terras raras (La, Nd, Sm, Gd e Dy) e subsequente calcinação, verificaram que o índice de transferência de hidrogênio (i_{HT}) é uma clara função do tipo de cátion de terras raras trocado na zeólita (figura 3).

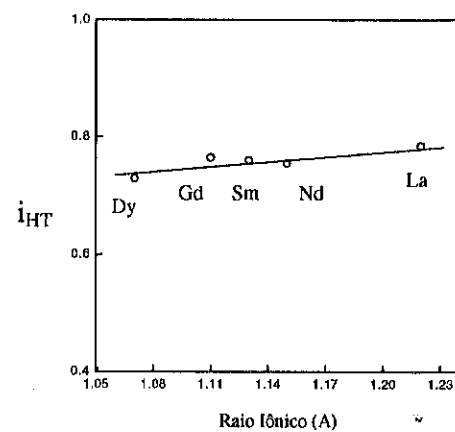


Figura 3. A influência do tipo de Terras raras sobre o índice de TH.

Segundo resultados prévios, o raio iônico das terras raras tem um papel preponderante na reação de hidrólise que ocorre dentro das cavidades zeolíticas, reação esta que é responsável pela formação de acidez protônica. De fato, conforme claramente demonstrado na figura 4, o índice de TH é, na verdade, uma função da acidez de Brønsted da zeólita.

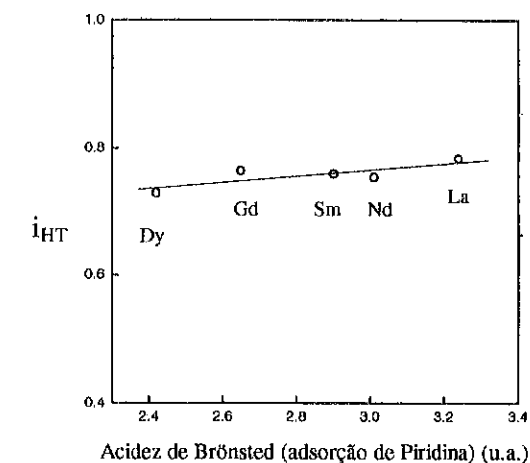


Figura 4. A influência da acidez de Brønsted sobre o índice de TH.

5. CONCLUSÕES

A reação de transferência de hidrogênio, que ocorre de modo concomitante às de craqueamento e isomerização, entre outras, é de importância vital para a seletividade do processo de craqueamento catalítico. Embora seu mecanismo ainda esteja sendo discutido, está claro que é uma reação catalisada por sítios ácidos, como o próprio craqueamento. É capaz de transformar olefinas em parafinas, com conseqüências diretas sobre a octanagem da gasolina resultante, principalmente o RON. Vários fatores são capazes de influenciar transferência de hidrogênio. A temperatura é, dentre os fatores relativos às condições de processo, um dos mais importantes. Em termos de composição do catalisador, destacam-se a estrutura do componente ativo (tipo de zeólita empregada) e a sua composição, a relação silício-alumínio e a existência de terras raras como aditivos.

REFERÊNCIAS

1. Abbot, J. e Wojciechowski, B. W. J. Catal., 107, 451 (1987).
2. Abbot, J. e Wojciechowski, B. W. J. Catal., 109, 274 (1988).
3. Pine, L. A.; Maher, P. J. e Wachter, W.A. J. Catal., 85, 466 (1984).
4. Cheng, W.; Juarez, W. e Young, G. W., AIChE Symposium Series, n° 291, 88, 38 (1992).
5. Cheng, W.; Peters, A. W. e Rajagopalan, K. ACS, Petro. Chem. Div. Symposium, PREPRINTS, 34(4), 719 (1989).
6. Scherzer, J., Catal. Rev.-Sci. Eng., 31, 215 (1989).
7. Corma, A. e Wojciechowski, B. W. Catal. Rev. - Sci. Eng., 27(1), 29 (1985).
8. Haag, W. D. e Dessau, R. M. Proc. 8th. Int. Cong. Catal. Berlin, 2 305 (1984).
9. Corma, A.; Planelle, J.; Sanchez, J. e Thomas, F., J. Catal., 93, 30 (1985).
10. Zhao, Y.; Bamwenda, G.; Groten, W. e Wojciechowski, B. J. Catal., 140 243 (1993).
11. Wojciechowski, B. W. ACS, Petro. Chem. Div. Symposium, PREPRINTS, 39 (3), 360 (1994).
12. Magnoux, P.; Gallet, A. e Greisnet, M. Bull. Soc. Chem. Fr. 5, 810 (1987).
13. Cheng, W.C. e Rajagopalan, K. J. Catal. 112, 354 (1989).
14. Suarez, W.; Cheng, W.; Rajagopalan, K. e Peters, A. W. Chem. Eng. Sc. 45, 21581 (1990).
15. Sedran, U. e de la Puente, G. Chem. Eng. Sc., aceito para publicação (1999).
16. Falabella S. Aguiar, E.; Silva, M. P.; Murta Valle, M. L.; Silva, M.P. e Silva, D. F. ACS, Petro. Div. Symposium, PREPRINTS, 39, (3), 356 (1994).
17. Falabella S. Aguiar, E.; Motta, C. ; Murta Valle, M. L.; Silva, M. P. e Silva, D. F. J. Mol. Catal. A: Chem. 104, 267 (1996).
18. Bassel, S. e Seddon, D. J. Catal. 105, 270 (1987).
19. Yarlagadda, P.; Lund, C. R. F. e Ruckenstein, E. Appl. Catal. 62, 125 (1990).
20. Tsang, C. M.; Pei-Shing, E. D. Mertens, F. P. e Petty, R. H. ACS, Petro. Chem. Div. Symposium, PREPRINTS, 39 (3), 367 (1994).
21. Cook, B. R. e Colgrove, S. G. ACS, Petro. Chem. Div. Symposium, PREPRINTS, 39 (3), 367 (1994).
22. Huseyin-Berke, C. Chem. Ing. Tech. 63, 623 (1991).

23. Corma, A. , Faraldo, V. e Misfud, A. Appl. Catal. 47, 125 (1989).
24. Galiano, M. C. e Sedran, U. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 4207 (1997).
25. Guan, J.; Yu, Z.; Fu, Y.; Lee, C. e Wang, X. ACS, Petro Chem. Div. Symposium, PREPRINTS, 39 (3), 384 (1994).
26. Schipper, P.H., Sapre, A.V. e Le, Q.N. NATO-ASI Ser. E., 225, 147(1992)
27. O'Connor, P. "Ketjen Catalyst Symposium", Scheveningen, Netherlands, paper F.9 (1988).
28. Biswas, J. e Maxwell, I.E. Appl. Cat. 63, 197(1990).
29. de La Puente, G., Falabella S. Aguiar, E., Zotin, F., Camorim, V. e Sedran, U. Appl. Cat., aceito para publicação (1999).
30. Falabella S. Aguiar, E., Camorim, V., Zotin, F., Santos, R. Microp. Mesop. Mat. 25, 25(1998).
31. Xie, C.G., Pan, R.N. e Li, Z.T. ACS, Petro Chem. Div. Symposium, PREPRINTS, 39 (3), 393 (1994).

A UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO COMO SUPORTE E COMO CATALISADOR

Isabel M. F. Santos Silva
Departamento de Química, CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

INTRODUÇÃO

O carvão activado tem sido bastante utilizado como suporte para metais preciosos, sendo usado na síntese de produtos químicos com alto valor acrescentado. O Guia de Reacções Catalíticas refere a utilização deste suporte em 69 reacções orgânicas, catalisadas por metais preciosos (1-3). É preferencialmente usado como suporte nas reacções de hidrogenação do benzeno, hidrogenação de compostos alifáticos e hidrogenação do nitrobenzeno a anilina (1-3).

Existem já processos à escala industrial que utilizam este material como suporte, tais como a síntese de amónia, a purificação catalítica do ácido terftálico, a síntese do tetrahydrofurano, e a epoxidação de olefinas e produção de HCFCs (1, 2).

O número de patentes e de publicações em revistas científicas que referem a utilização deste material como suporte de catalisadores teve um aumento exponencial nos últimos anos (1-3). Para este crescimento, tem contribuído o maior conhecimento dos diversos aspectos ligados a estes materiais, nomeadamente a sua textura e a natureza química da superfície.

O carvão é um material muito versátil pois apresenta a possibilidade de se poder modificar a estrutura porosa e a natureza química da superfície, permitindo assim melhorar a selectividade e a dispersão dos catalisadores.

CARVÃO ACTIVADO

Os carvões activados são materiais de carbono com uma elevada capacidade de adsorção, sendo preparados a partir de uma larga gama de precursores como por exemplo o carvão mineral, madeira, cascas de côco, caroços de fruta, etc. A sua estrutura é constituída por cristalites formadas por planos grafiticos paralelos, que não são perfeitamente alinhadas relativamente ao seu eixo perpendicular comum. As cristalites são orientadas aleatoriamente, resultando numa estrutura altamente desordenada. Esta estrutura depende do precursor e do tratamento a que este foi submetido. Os espaços entre os planos grafiticos que compõem as cristalites, constituem a estrutura microporosa.

Em termos gerais, pelo menos 90% da área superficial total corresponde aos microporos. No entanto, quer os mesoporos quer os macroporos desempenham um papel muito importante nos processos de adsorção, sendo poros de admissão e transporte.

A estrutura porosa é função do precursor, do método de activação usado (físico ou químico) e da extensão dessa activação (4-7).

O desenvolvimento da estrutura porosa, pode ser efectudo por gasificação parcial com dióxido de carbono, vapor de água, ar ou uma mistura destes agentes.

Na activação física o precursor após carbonização em atmosfera inerte, reage a temperatura elevada (em geral superior a 1073K) com vapor de água ou dióxido de carbono ou oxigénio.

As variáveis com incidência directa no desenvolvimento da porosidade são: o tipo de agente activante, a temperatura de tratamento e a extensão da queima. A partir de um certo grau de queima há um alargamento dos poros (4).

O desenvolvimento da microporosidade é mais estreito com CO₂ do que com vapor de água (5, 6).

A activação química realiza-se na presença de ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco e a carbonização e activação dão-se num só passo. O agente activante é removido após o tratamento térmico. As variáveis mais importantes no desenvolvimento da porosidade são: a quantidade de agente activante incorporada no precursor e a temperatura de tratamento térmico (5-7).

A evolução da estrutura porosa e da área superficial estão directamente relacionadas com a retenção e a dilatação do material celular (7).

A activação química conduz a materiais com um maior teor em grupos funcionais oxigenados, resultantes dos agentes activantes usados e das baixas temperaturas a que são obtidos, comparativamente com os materiais obtidos por activação física.

A caracterização da estrutura microporosa dos carvões activados é efectuada por técnicas volumétricas de adsorção de gases e vapores. No entanto a complexa e desorganizada estrutura destes materiais, faz com que a interpretação dos dados de adsorção seja complicada. De uma forma geral, a adsorção de CO₂ a 273K permite a determinação do volume de microporos de menores dimensões e a adsorção de N₂ a 77K a determinação do volume total de microporos.

QUÍMICA SUPERFICIAL

Os carvões activados possuem, na sua estrutura, átomos de oxigénio, azoto, hidrogénio, cloro, enxofre, etc., cuja origem pode estar associada ao precursor usado, ao método de activação ou podem ser introduzidos por pós-tratamento (5-7).

Os grupos superficiais contendo oxigénio são sem dúvida os mais importantes, havendo na literatura muitos trabalhos no sentido de os identificar e quantificar (1,3,8,9).

A quimissorção de oxigénio resulta na formação de grupos funcionais oxigenados com estabilidade térmica variável. Uma vez quimissorvido o oxigénio só pode ser removido da superfície como CO e/ou CO₂ a temperaturas acima de 400K. Os grupos funcionais carbono/oxigénio não se formam exclusivamente por reacção com oxigénio, mas podem resultar da reacção com outros gases oxidantes (ozono, prótóxido de azoto, dióxido de carbono, etc.) e com soluções oxidantes (ácido nítrico, peróxido de hidrogénio, etc).

A quantidade e a natureza dos grupos funcionais oxigenados para um determinado material será afectada pela sua área superficial e pelo seu método de preparação (3).

A natureza química dos grupos funcionais oxigenados não está inteiramente estabelecida, mas resultados obtidos por diferentes autores apontam para vários tipos de grupos funcionais, tais como:

- ácidos carboxílicos
- anídridos carboxílicos
- lactonas
- lactóis
- hidroxilo
- carbonilo
- quinonas
- tipo éter

Como grupos básicos existem os grupos do tipo pirona.

Estes grupos estão submetidos a um conjunto de efeitos estéricos, tautoméricos e de ligações de hidrogénio intramoleculares dada a proximidade de diferentes grupos funcionais. Assim não se comportam como entidades individuais à semelhança de compostos análogos da química orgânica simples (8-10).

Várias técnicas podem ser usadas para os identificar e quantificar, tais como: a neutralização selectiva com bases com uma gama alargada de pK_a do ácido conjugado (titulação de Boehm), titulação mássica, potenciometria, voltametria, XPS, FTIR e desorção a temperatura programada (TPD) (8-10). Esta última, tem vindo a ser a mais utilizada para caracterizar os grupos funcionais oxigenados. Os grupos superficiais, decompõem-se termicamente originando CO e CO₂ e em alguns casos H₂ e H₂O (10). Através da temperatura de decomposição, podem identificar-se os grupos e por integração dos espectros é possível a sua quantificação (10).

A interpretação dos espectros de TPD não é fácil pois os picos saem pouco resolvidos mesmo usando velocidades de aquecimento muito baixas. A maioria dos autores apenas distingue qualitativamente entre os grupos que saem a baixas e altas temperaturas e quantificam apenas as quantidades totais de CO e CO₂. Para uma identificação mais completa devem utilizar-se várias técnicas e cruzar toda a informação posteriormente.

CARVÃO ACTIVADO USADO COMO SUPORTE

No design dos catalisadores suportados em carvão activado, há que explorar duas "virtudes" deste material:

- 1- as propriedades texturais (área específica e distribuição porosa)
- 2- as propriedades químicas da superfície (tipo de grupos funcionais) e a natureza da interacção metal/suporte.

Dum modo geral, à medida que a área específica do suporte aumenta é mais fácil manter uma melhor dispersão do catalisador. Por exemplo, Guerrero-Ruiz et al. (11) referem que a dispersão do Ru é muito sensível à quantidade de catalisador. Para um carvão com uma área específica muito baixa (60 m²/g) a dispersão diminui muito quando se aumenta a quantidade de catalisador. No entanto, Brinen et al. (12) referem que a dispersão de Ru é independente da quantidade de catalisador, para um carvão com 850 m²/g.

Para as reacções que utilizam quantidades muito pequenas de catalisador e envolvem moléculas grandes, tais como as reacções de hidrodesulfuração (HDS), é importante minimizar a quantidade de microporos, mesmo à custa da redução da área específica (1).

Os carvões microporosos são os que são mais utilizados como suportes, pois permitem obter melhores dispersões dos catalisadores (1, 2, 3).

Têm sido muito utilizados como suportes em reacções de hidrogenação de aromáticos, reacções de Fischer-Tropsch, reacções de oxidação, síntese da amónia, hidrogenação de aromáticos, reacção de alcanos, reacções de hidrodesulfuração, etc (1-3).

Além disso, os carvões activados podem também exibir um efeito combinado de peneiro molecular semelhante ao dos zeólitos, melhorando a selectividade, como é observado na reacção de decomposição do metanol em CO e H₂ (1).

Devido à quantidade e à natureza dos grupos oxigenados presentes na superfície do carvão, este exibe carácter anfotérico (1, 3, 8).

Em solução aquosa, existem centros positivos e negativos na superfície do carvão, dependendo o número de centros positivos e/ou negativos do pH da solução (1, 3, 8). Por analogia com outros suportes e devido ao seu carácter anfotérico, existe um pH para o qual a superfície é praticamente neutra, sendo designado como ponto de carga nula (PZC) ou ponto isoelectrónico (IEP) (1, 3, 8). Assim para $pH > pH_{IEP}$, a superfície do carvão atrairá aniões da solução devido à desprotonação

dos grupos carboxílicos e para $pH < pH_{IEP}$, atrairá aniões (actuando como base de Lewis) (1, 3, 8).

Desta forma, podemos melhorar bastante a dispersão do catalisador e aumentar a quantidade de catalisador impregnado, se fizermos a impregnação dos sais precursores dos metais por equilíbrio de adsorção. Estes se estiverem na formas catiónica ou aniónica (dependendo do pH da solução e da química da superfície) ficarão sujeitos a interacções electrostáticas com os grupos funcionais de superfície, permitindo melhorar a dispersão do catalisador na superfície.

Além da interacção electrostática, os grupos de superfície servem também de "âncoras" promovendo a interacção metal/suporte (1, 3, 8).

Devido à grande flexibilidade deste material é pois possível modificar e otimizar a sua textura, bem como modificar a química da superfície, de modo a obterem-se melhores dispersões dos catalisadores e melhores selectividades. Tem ainda a vantagem de ser um suporte inerte por comparação com a sílica ou a alumina. É possível reduzir a superfície com hidrogénio, permitindo a remoção de todos os grupos funcionais.

CARVÃO ACTIVADO USADO COMO CATALISADOR

Os trabalhos publicados nesta área são ainda em número muito reduzido. No entanto, os carvões funcionalizados têm sido usados em reacções de hidrogenação, polimerização, desidrogenação oxidativa de alquilbenzenos, oxidação de SO₂ e redução de NO (1, 3, 13-16).

Por exemplo, nas reacções de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno verificou-se que a presença de grupos carbonilo-quinonas na superfície do carvão tem um papel muito importante na reacção. O oxigénio presente na superfície participa na reacção e o carvão terá que ser regenerado, caso contrário ficará desactivado (13).

Por outro lado, também se verificou que a redução do NO é favorecida usando como catalisador carvões que têm grupos carboxílicos ou grupos amina na superfície (14, 16).

Este campo encontra-se ainda em aberto e a química da superfície tem certamente um papel muito importante na utilização do carvão como catalisador.

Referências:

- 1- Introduction to Carbon Technologies, ed. H. Marsh, E. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Publicaciones Alicante, 1997
- 2- Anonymous, Heterogeneous Catalyst Technical Information; Johnson Matthey, Inc.
- 3- L. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. Thrower, Marcel Dekker, NY, 25, 243, 1997
- 4- K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Carbon, 32, 693, 1994
- 5- M. Gonzalez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 32, 1407, 1994
- 6- F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. Gonzalez, Carbon, 33, 15, 1995
- 7- M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M. Sellés, Carbon, 34, 457, 1996
- 8- C. Leon y Leon, L. Radovic, Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. Thrower, Marcel Dekker, NY, 24, 213, 1997
- 9- H. Boehm, Carbon, 32, 759, 1994
- 10- R. Bansal, J. Donnet, H. Stoeckli, Active Carbon, ed Marcel Dekker, 1988
- 11- A. Guerrero -Ruiz, J. López-González, I. Rodríguez-Ramos, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1682, 1984
- 12- J. Brinnen, J. Schmitt, W. Doughmnan, P. Achorn, L. Siegel, W. Deigass, J. Cat, 40, 295, 1975
- 13- F. Pereira, Tese de doutoramento, Desidrogenação oxidativa de etilbenzeno, FEUP, Porto; Portugal, 1999.

- 14- C. Palma, I. F. Silva, D. Mckee, Carbon 97, 23rd Biennial Conference on Carbon, State College, USA, 450, 1997
 15- I. F. Silva, J. Vital, A. M. Ramos, H. Valente, A. M. Botelho do Rego, M. J. Reis, Carbon, 36, 1159, 1998
 16- Xia, B., J. Phillips, C.-K. Chen, L. Radovic, I.F. Silva, and J. A. Menéndez. 1999. Impact of Pretreatments on the Selectivity of Carbon for NOx Adsorption/Reaction. *Energy & Fuels*, em impressão, 1999.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

DESACTIVACION DE CATALIZADORES POR DEPOSITO DE COQUE

José M. Parera
 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica -INCAPE, FIQ, UNL-CONICET

INTRODUCCION

Los tres atributos de un catalizador que determinan su utilidad comercial son: actividad, selectividad y estabilidad. La operación de los procesos catalíticos en las industrias de refinación del petróleo y petroquímica está fijada fundamentalmente por la estabilidad del catalizador. En general la estabilidad es baja debido a la rápida desactivación del catalizador producida por la deposición de material carbonoso, llamado coque, que bloquea la superficie activa del catalizador.

En los procesos con catalizadores bifuncionales metal-ácido (reformación de naftas, isomerización de parafinas) el que se deposita sobre ambas funciones del catalizador produciendo la desactivación de las mismas (1). En esta presentación nos vamos a referir particularmente a un catalizador comercial Pt(0,3%)-Re(0,3%)-S(0,03%)/Al₂O₃-Cl(0,85%) usado en reformación catalítica de naftas, estudiando su desactivación por coque durante una operación comercial de 208 días a 15 kg cm⁻² y operación de laboratorio de diversa duración a 1 kg cm⁻².

OXIDACION A TEMPERATURA PROGRAMADA

La Figura 1 muestra los diagramas A: catalizador coqueado en una unidad comercial hasta 9,9%C, se observan dos zonas, la primera corresponde al quemado del coque sobre la función metálica (Pt-Re), el que tiene un alto cociente H/C y la segunda zona corresponde al coque sobre la función ácida (Al₂O₃-Cl) el que es más polimerizado. La separación de zonas está alrededor de 450°C. B: corresponde a la muestra A después que se quemó el coque a temperatura programada hasta 450°C. B está libre de coque sobre la función metálica. C: corresponde a la muestra coqueada en laboratorio, tiene más cantidad de coque sobre la función metálica debido a que el coque se depositó a 1 kg cm⁻² y a menor presión es mayor el coque sobre el metal y es más fácil de quemar (2,3).

La Figura 2 muestra los diagramas de oxidación a temperatura programada de las diversas muestras del catalizador extraídas del reactor industrial a distintos tiempos en operación: 1, 4 días; 2, 26 días; 3, 49 días; 4, 87 días; 5, 112 días; 6, 161 días y 7, 208 días. El coque se forma rápidamente sobre la función metálica y permanece constante, mientras que el coque sobre la función ácida crece durante toda la operación. Calculando el área de cada zona y considerándola proporcional al coque se tiene la distribución de la formación de carbón sobre el catalizador en función del tiempo que se muestra en la Figura 3.

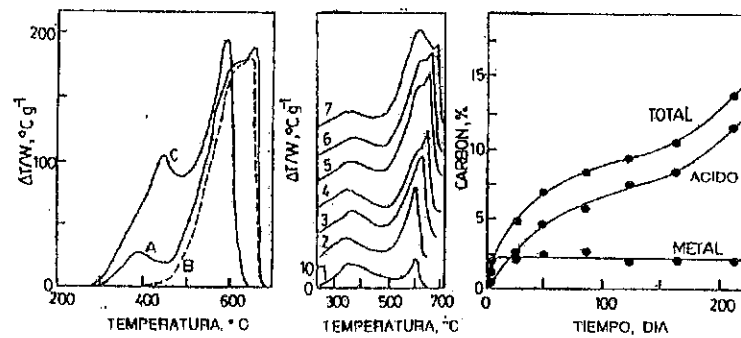


Figura 1

Figura 2

Figura 3

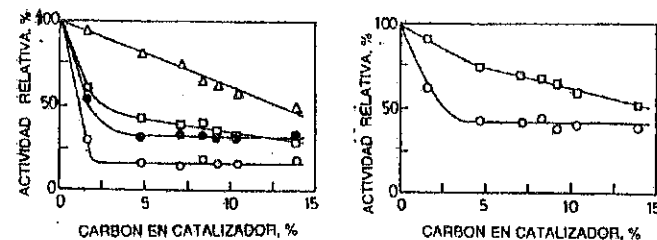


Figura 4 (izquierda). Actividad catalítica relativa para las reacciones de n-pentano a 500°C en el catalizador coqueado en planta comercial en función del contenido de carbón. Δ, isomerización; □, hidrocrqueo; •, deshidrociclización; o, hidrogenólisis.

Figura 5 (derecha). Actividad catalítica relativa para las reacciones de n-pentano a 500°C en el catalizador coqueado en planta comercial en función del contenido de carbón. □, deshidrociclización de n-heptano; o, deshidrogenación de ciclohexano.

DESACTIVACION DE LAS FUNCIONES CATALITICAS

La Figura 4 muestra la actividad catalítica relativa de las muestras de catalizador coqueado en la instalación industrial en las reacciones de n-pentano en función del contenido de carbón de cada muestra. Las reacciones de n-pentano en función del contenido de carbón de cada muestra. Las reacciones de n-pentano que están controladas por la función metálica son la deshidrociclización a ciclopentano y la hidrogenólisis a metano. Estas dos reacciones tienen una rápida desactivación al comienzo y luego permanecen constantes. Comparando las Figuras 3 y 4 se ve que la desactivación de la función metálica coincide con la deposición de coque sobre la misma. La isomerización de n-pentano es una típica reacción catalizada por la función ácida y su actividad cae linealmente con la cantidad de carbón depositado durante toda la corrida (Figura 4) lo que coincide con la deposición de carbón sobre la función ácida (Figura 3). De las figuras surge que el hidrocrqueo a propano es catalizado por ambas funciones catalíticas.

La Figura 5 muestra la actividad catalítica relativa en la deshidrociclización de n-heptano a tolueno y en la deshidrogenación de ciclohexano. Se ve que la deshidrociclización ocurre por un mecanismo monofuncional controlado por la función metálica y por un mecanismo bifuncional controlado por la función ácida. La deshidrogenación de ciclohexano es una reacción típica de la función metálica y su desactivación ocurre únicamente cuando se deposita coque en dicha función. La actividad relativa constante cuando no se deposita coque en el metal es mayor en la deshidrogenación de ciclohexano que en la hidrogenólisis de n-pentano debido a que esta última es una reacción sensible a la estructura en el sentido de Boudart (4) y por ello más sensible al depósito de coque.

Experiencias de actividad catalítica similares a las anteriores fueron realizadas con el catalizador coqueado en laboratorio. Los resultados confirman los mismos resultados anteriores. La única diferencia es la mayor desactivación de la función metálica motivada por el mayor depósito de coque producido sobre esa función al hacerse el coqueado a menor presión.

REGENERACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

Muestras del catalizador comercial coqueado hasta 9,9%C en planta fue decoqueado parcialmente por quemado y sometido a lostests de la función metálica (hidrogenación de benceno) y de la ácida (isomerización de n-pentano). Las primeras eliminaciones de coque ocurren sobre la función metálica, con lo que su actividad catalítica se recupera al seguir eliminando coque la función metálica permanece constante y se produce eliminación del coque depositado sobre la función ácida y la recuperación de la actividad para la isomerización de n-pentano.

La recuperación de la actividad catalítica por quemado del coque del catalizador que fue coqueado en laboratorio hasta 7,6%C siguió el mismo comportamiento que el coqueado comercialmente.

CONCLUSIONES

La deposición de coque y la desactivación del catalizador bifuncional metal-ácido de reformación de naftas comienza en la función metálica. La cantidad de coque sobre el metal y su desactivación dependen de la presión de hidrógeno. Después de un periodo de estabilización de la función metálica, la cantidad de coque sobre ella y su actividad catalítica permanecen constante a lo largo de todo el ciclo operativo y la deposición de coque continúa sobre la función ácida,

produciendo su desactivación.

Aunque la actividad metálica constante es una fracción pequeña de la actividad inicial, no controla al mecanismo bifuncional de las reacciones principales de reformación (deshidrociclización e isomerización de parafinas). La función ácida controla estas reacciones y es la función cuya desactivación causa el fin del ciclo de operación.

Cuando se elimina el coque por quemado, el coque sobre el metal se elimina primero y la actividad catalítica metálica es recuperada. Luego, hasta el fin del quemado del coque, este es eliminado de la función ácida y la actividad catalítica de las reacciones controladas por esta función se recupera.

REFERENCIAS

1. J.M. Parera and J.N. Beltramini, *J. Catal.*, 112 (1988) 357.
2. N.S. Figoli, J.N. Beltramini, A.F. Barra, E.E. Martinelli, M.R. Sad, J.M. Parera, in L.F. Albright and R.T. Baker (Eds.), *Coke Formation on Metal Surfaces, ACS Symposium Series N° 202 (1982)* 239.
3. J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, J.C. Menezo, *Appl. Catal.*, 36 (1988) 439.
4. M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins, *J. Catal.*, 6 (1966) 92.

Isomerización de alcanos livianos sobre circonia promovida con óxidos

Nora Figoli
INCAPE - ARGENTINA

La isomerización de alcanos livianos ha adquirido importancia en los últimos años. La isomerización de n-butano a isobutano, provee la materia prima para la producción de alquilados. Por otra parte, la isomerización del n-hexano permite aumentar el número de octanos, lo cual es importante ante las regulaciones internacionales que disminuyen el contenido permitido de aromáticos en las naftas.

En la bibliografía abierta han aparecido nuevos catalizadores para la isomerización de alcanos livianos. Entre ellos podemos destacar la circonia promovida con especies de azufre y tungsteno [1,2]. En algunos casos estos catalizadores se utilizan con el agregado de un metal, fundamentalmente platino.

La circonia se obtiene partiendo de diferentes precursores: oxiclórico de circonio, tetracloruro de circonio, etc. por el agregado de solución de $\text{NH}_4(\text{OH})$. Antes de la calcinación del hidróxido de circonio es necesario el agregado del azufre o tungsteno para que el material final conserve una superficie más elevada y presente estructura cristalina tetragonal. El agregado de azufre se hace generalmente dispersando o percolando el hidróxido de circonio en una solución de ácido sulfúrico ó sulfato de amonio, de concentración adecuada para obtener el contenido óptimo de azufre sobre el catalizador. En el caso del tungsteno, el agregado puede realizarse sobre el hidróxido seco usando soluciones de ácido tungstico o metatungstato de amonio, en concentraciones adecuadas de acuerdo al porcentaje de tungsteno que se quiere obtener sobre el catalizador. El tungsteno puede también adicionarse durante la formación del gel de hidróxido de circonio [3]. Para distintas reacciones, se han encontrado concentraciones óptimas tanto de azufre como de tungsteno.

Para algunas reacciones, la adición de un metal, fundamentalmente platino, es necesaria para lograr una mayor actividad y estabilidad. El platino se agrega sobre la circonia promovida con azufre o tungsteno por impregnación mediante la técnica de humedad incipiente.

En el caso de circonia promovida con azufre (SZ), la presencia del platino no mejora la actividad durante la isomerización de n-butano [4], mientras que la actividad y la estabilidad mejoran en la isomerización de n-hexano [5]. Estos resultados indican un diferente mecanismo de reacción entre la isomerización de n-butano y n-hexano.

La presencia de platino en circonia promovida con tungsteno (WZ) no afecta la actividad catalítica en la isomerización de n-butano. Sin embargo, la actividad y la estabilidad son mayores durante la isomerización de n-hexano, indicando nuevamente un diferente mecanismo de reacción.

Un aspecto importante a tener en cuenta es la temperatura de activación de estos materiales. Durante la isomerización de n-butano a 300 °C sobre SZ, se ha observado un máximo en la actividad catalítica cuando el material fue calcinado a 610 °C [6]. En el caso de SZ promovida con platino (Pt/SZ), la mayor actividad catalítica en la isomerización de n-hexano se observa luego de activar el hidróxido, una vez agregado de platino a 823 °C [7]. El platino no presenta propiedades metálicas en estos catalizadores [8], posiblemente debido a un cubrimiento del metal por especies azufre en la atmósfera reductora bajo la cual se lleva a cabo la reacción. Se ha observado que durante las reacciones de isomerización de produce pérdida de azufre, lo que lleva a una modificación de la estructura cristalina de la circonia [9]. Sin embargo, este tipo de catalizadores se utiliza actualmente a escala comercial [10].

El agregado de platino a WZ debe realizarse luego de la calcinación del hidróxido de circonio, para tener un material con buena actividad catalítica durante la isomerización de n-hexano [11]. En este caso el material presenta propiedades metálicas, quimisorbe hidrógeno y presenta el pico de reducción en el perfil de reducción a temperatura programada. La temperatura de calcinación del hidróxido, previa al agregado del platino, es importante para obtener una mayor actividad catalítica [12]. Sin embargo, la temperatura de calcinación está relacionada con el método de preparación del material previo al agregado del platino. La Tabla 1, muestra el efecto de la temperatura de calcinación en la isomerización de n-hexano, de acuerdo a la técnica de preparación utilizada. Pt/WZ-2 indica que WZ fue preparada por adición del tungsteno al hidróxido de circonio seco. Pt/WZ-1A fue preparado agregando el tungsteno al gel de hidróxido de circonio previo a su maduración y Pt/WZ-1COP fue preparado por coprecipitación agregando el tungsteno previo a la formación del gel de hidróxido de circonio.

Tabla 1 – Conversión de n-hexano (X) y selectividad a isómeros (S_i) durante la isomerización de n-hexano con WZ preparada por distintos métodos. Entre paréntesis se indica la temperatura de calcinación. Tiempo de reacción 110 min.

Catalizador	X (%)	S _i (%)
Pt/WZ-2 ₍₆₀₀₎	3	-
Pt/WZ-2 ₍₇₀₀₎	44	99
Pt/WZ-2 ₍₈₃₀₎	43	98
Pt/WZ-1A ₍₇₀₀₎	1	65
Pt/WZ-1A ₍₈₀₀₎	52	99
Pt/WZ-1COP ₍₇₀₀₎	34	97
Pt/WZ-1COP ₍₈₀₀₎	21	85

Durante la isomerización de n-hexano sobre Pt/WZ-2, se ha encontrado que la actividad catalítica se incrementa notablemente cuando aparecen en la superficie cristales de WO₃, detectados por difracción de rayos X y espectroscopia Raman [12]. Si bien existen numerosos estudios sobre la función ácida, la función metálica no ha sido mayormente estudiada para este tipo de catalizadores. Aunque la presencia del platino es necesaria para lograr una buena actividad y selectividad, solamente un 0,05 % de metal es suficiente para aumentar notablemente la actividad, como puede observarse en los resultados presentados en la Tabla 2.

Se pueden observar diferencias en la actividad catalítica de Pt/WZ, cuando se cambia el precursor de platino y la temperatura a que se calcina el material luego del agregado del metal, como puede observarse en la Tabla 3.

SZ y WZ son buenos catalizadores tanto para la isomerización de n-butano como de n-hexano. Los mecanismos de reacción ocurren por caminos distintos de acuerdo a la longitud de la cadena hidrocarbonada. Se considera que a la baja temperatura de reacción de estos catalizadores no ocurre el mecanismo bifuncional clásico de isomerización [13] en el cual el alcano se deshidrogena en la función metálica, luego el alqueno formado se isomeriza en la función ácida y finalmente se produce la hidrogenación del isoalqueno en la función metálica.

Tabla 2 – Dispersión del platino (D), conversión total de n-hexano (X) y selectividad a isómeros de C₆ (S_i) para Pt/WZ con distintos contenidos de Pt. Tiempo de reacción: 240 min.

Catalizador	D (%)	X (%)	S _i (%)
WZ		4	95
Pt(0,05)/WZ	36	36	97
Pt(0,10)/WZ	27	42	98
Pt(0,50)/WZ	12	43	99
Pt(0,80)/WZ	12	46	99

Tabla 3 – Influencia del precursor de platino y de la temperatura de activación luego del agregado del metal en la conversión y en la selectividad a isómeros durante la isomerización de n-hexano. TPA: nitrato de tetraminplatino; HCIPt: ácido hexacloroplatínico.

Precursor de Pt	T calcinación (°C)	X (%)	S _i (%)
TAP	300	1	-
TAP	400	22	98
TAP	450	44	99
TAP	500	44	99
TAP	600	24	97
HCIPt	450	20	99
HCIPt	500	48	99
HCIPt	550	34	98
HCIPt	600	28	97

Se acepta [14] que la isomerización de n-butano ocurre por un mecanismo intermolecular, involucrando dos moléculas C₄ para dar un ion carbenio intermediario C₈. De esta manera se evita la poco factible formación de un ion carbenio primario que ocurriría con sólo una molécula de n-C₄. Este inconveniente no ocurre con n-C₅ y alcanos superiores.

Puede considerarse que el mecanismo de reacción en la isomerización de n-hexano sobre estos catalizadores es un mecanismo bifuncional no clásico, como el propuesto para la isomerización de n-heptano [15]. Para la temperatura de reacción utilizada (200 °C) es poco factible la formación de olefinas, que ocurre como primera etapa durante el mecanismo clásico de isomerización [13]. En el mecanismo propuesto, el hidrógeno disociado sobre el platino, migra por spillover a sitios WO₃, donde se generan las especies isoméricas. El hidrógeno facilita la rápida desorción de las especies isoméricas antes que se produzcan reacciones indeseables de polimerización y craqueo, por lo cual estos catalizadores presentan una buena selectividad y bajo depósito carbonoso.

Referencias

- [1] T. Yamaguchi, K. Tanabe and Y.C. Kung, *Mat. Chem. Phys.*, 16 (1986) 67.
- [2] M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Commun.* (1988) 1259.
- [3] J.G. Santiesteban, J.C. Vartuli, S. Han, R.D. Bastian and C. D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431.
- [4] J.C. Yori, M.A. D'Amato, G. Costa and J.M. Parera, *J. Catal.* 153 (1995) 218.
- [5] S.R. Vaudagna, R.A. Comelli, S.A. Canavese and N.S. Figoli, *J. Catal.* 169 (1997) 389.
- [6] R.A. Comelli, C.R. Vera and J. M. Parera, *J. Catal.* 151 (1995) 96.
- [7] R.A. Comelli, S.A. Canavese, S.R. Vaudagna and N.S. Figoli, *Appl. Catal. A* 135 (1996) 287.
- [8] X. Song and A. Sayari, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 329.
- [9] S.R. Vaudagna, R.A. Comelli and N.S. Figoli, *Catal. Lett* 47 (1997) 259.
- [10] C. Gosling, R. Rosin and P. Bullen, *Petrol. Technol.-Quarterly, Winter 1997/98*, pag. 55.
- [11] S.R. Vaudagna, R.A. Comelli and N.S. Figoli, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 265.
- [12] S. R. Vaudagna, S.A. Canavese, R.A. Comelli and N.S. Figoli, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 93.
- [13] G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milliken and A.G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- [14] V. Adeeva, H-Y Liu, B-Q -Xu and W.M.H. Sachtler, *Topics in Catal.* 6 (1998) 61.
- [15] E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgartner, W.E. Gates, G. Fuentes and G. D. Meitzner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533.

Direct Synthesis of Organic Carbonates by Oxidative Carboxylation of Olefins Catalyzed by Metal Oxides: Developing Green Chemistry Based on Carbon Dioxide.

 Michele Aresta* and Angela Dibenedetto
 Dipartimento di Chimica and METEA Research Center, University of Bari

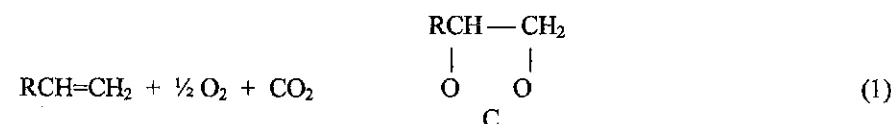
"Sinking carbon dioxide" has been included into international agreements as a technology for carbon dioxide mitigation, following the Conference on Climate Change, in Kyoto, 1997. Among the innovative technologies, recovery of carbon dioxide from power plants flue gases or industrial processes will make available very large amounts of carbon dioxide, either for disposal or for utilisation.

Therefore, recycling carbon dioxide (technological utilisation, fixation into chemicals or biomass) is now being assessed as a technology alternative to the disposal.¹

As a matter of fact, the utilisation of carbon dioxide as building block² for the synthesis of chemicals has been for long time the objective of several research programmes world-wide.³ This approach can contribute to the development of clean synthetic methodologies, avoiding both the use of toxic substances,^{3,4} and the production of wastes.

A major issue with the utilisation option is the purity of carbon dioxide.

We have been for long time developing new synthetic approaches to large-market (Mt per year) chemicals, like carbamate- and carbonate-esters.⁵ Relevant to the latter reaction is our study on the conversion of olefins into carbonates by carboxylation under oxidative conditions, (Equation 1) using Rh-catalysts under homogeneous conditions.⁶



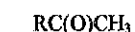
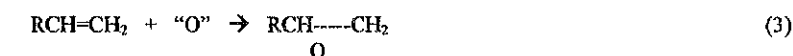
Such reaction is of interest as it does not require pure (dioxygen free) carbon dioxide. This feature makes it attractive as the CO₂ purification cost, that may be one of the aspects discouraging the carbon dioxide utilisation, is kept low. Moreover, the process uses low price organic substrates, like olefins, for the synthesis of valuable (molecular- or polymeric-carbonates) chemicals.

The limitation to the possible implementation of the Rh-catalysed synthetic methodology lies in the low yield that is linked to the life of the catalyst under the homogeneous-phase oxidative-carboxylation conditions. In fact, we have demonstrated that if the catalyst is a Rh complex stabilised by monodentate phosphanes, it can be destroyed because of the possible oxidation of the ligand to phosphine oxide.

We have ascertained that the ligand-oxidation is an inter-molecular, more than an intra-molecular, process.⁷

We have used bidentate, phosphorous or nitrogen, ligands for the stabilisation of the catalyst. The dissociation is less likely to occur with chelating ligands, but during the catalytic run it happens that the active catalyst of formula "Rh(L-L)Cl" can be converted into the penta-co-ordinated Rh-complex, Rh(L-L)₂Cl, that no longer shows catalytic properties.⁷ Owing to these facts, the lifetime of the catalyst rarely exceeds a few hours, with a serious limitation to the potential application in synthetic chemistry.

As far as the reaction conditions are concerned, we have to work at low temperature in order to limit the direct oxidation of the olefin that may occur either via a "two-oxygen transfer" to the double bond with subsequent cleavage and formation of aldehydes (Eq. 2), or via a "one-oxygen" transfer that affords oxidation products among which epoxide (Eq. 3)



However, the synthetic methodology reported in Eq. 1 is of interest because it is based on easily available chemicals and couples two processes, epoxidation of olefins⁸ and carbonation of epoxides⁹, that are already implemented at the industrial level.

We decided, thus, to further explore the potential of this reaction by operating under heterogeneous conditions. In principle, under these conditions the catalyst could have a longer life, making the synthetic approach worth of exploitation. Metal oxides under heterogeneous condition have been used both in the epoxidation of olefins (Ag₂O catalyses the epoxidation of ethylene⁸) and the carbonation of epoxides (MgO is a good catalyst for the carbonation of styrene oxide⁹).

Therefore, we have tested a large number of oxides, either Group 1 and 2 or transition-metal oxides, and we present in this paper some selected results of the work we have done under batch-conditions in *N,N*-dimethylformamide as solvent.⁸ In our work we have used the catalyst either as a fine powder or supported on pumice, a natural aluminosilicate that has shown quite interesting properties as support for hydrogenation catalysts.¹⁰ We discuss here the performance of our catalysts in comparison with Ag₂O and MgO, for the reasons given above. As we have discussed in previous papers,^{6,11} under our operative conditions olefins can undergo an oxidation according to a "two-oxygen" or "one-oxygen" transfer-mechanism (see above).¹²

We have also demonstrated that carbon dioxide can modulate the oxidative properties of dioxygen and Rh-complexes enhance the "one-oxygen" transfer reaction to olefins in the presence of CO₂/O₂ mixtures,¹³ under homogeneous condition.

Table 1 summarises the data for several heterogeneous catalysts. We report, besides the conversion of styrene, the selectivity towards styrene-epoxide and styrene-carbonate that are products formed upon "one-oxygen" transfer to the olefin. The other majoritary products formed in the reaction are benzaldehyde (typical product of "two-oxygen" transfer to styrene) and its oxidation derivative, benzoic acid. Among minority products, phenylacetaldehyde and acetophenone account for not more than 5% of the total.

The oxidation process is not "catalyst-driven". More likely, it is a radical reaction started by the catalyst, as demonstrated by *ad-hoc* studies. The role of the catalyst is quite important in the second phase of the reaction, i.e. the carbonation.

Noteworthy, pumice itself, SiO₂, alumina and Molecular Sieves 5A show some catalytic properties for the synthesis of carbonate. SiO₂ is by far the most active species among those mentioned above. It is worth noting that hydrated silica is less active than anhydrous silica. This is due to the fact that surface OH-groups destroy organic carbonates, as we have demonstrated in an "ad hoc" study.¹⁴

The effect of supporting the catalyst is not "one-way". Supported catalysts may show in some cases a higher selectivity towards "one-oxygen" transfer reaction (epoxide, carbonate) than towards "two-oxygen" transfer products (benzaldehyde, benzoic acid). Supported metal oxides are in some

cases more active than oxides themselves, or pumice alone, as promoters of carbonate-synthesis. The mode of supporting metal oxides may also play a role.

Best results were obtained with Nb₂O₅. This finding appears quite interesting, also considering that the catalyst used is not deactivated also after several cycles.

Preliminary kinetic studies have demonstrated that the formation of carbonate is faster from olefins and CO₂-O₂ than from epoxide-CO₂.

Our studies are now expanding in the direction of using a flow reactor for ameliorating the conversion of the olefin and the selectivity towards "one-oxygen" transfer.

Acknowledgements. This work was supported by MURST, contract 9803026360

* Several National and International Authorities have started Research Programmes aimed at the Assessment of the Potential of CO₂ Utilisation.

a) Symposium on: "Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Catalytic, Electrocatalytic and Photocatalytic". 215th ACS National Meeting, Dallas TX, March 29 – April 2, 1998.

b) EU-BRITE Project "Recovery and Utilisation of Carbon Dioxide, RUCADI", 1998.

c) RITE, Programme (Japan).

§ We are investigating the same reaction in a flow-system. The results will be presented in a forthcoming paper.

[†] Dimethylcarbonate over silica affords CO₂ and methanol at 363 K.

Table 1 **: Conversion of styrene with CO₂/O₂ mixtures.

Catalyst	Styrene conversion %	Selectivity towards Styrene Carbonate	Selectivity towards Styrene Oxide	Selectivity towards Benzaldehyde	Selectivity towards Benzoic Acid
Ag ₂ O ^c	28	12.8	13.7	42.8	23.5
Ag ₂ O ^d	28	/	16.4	50.8	24.5
MgO ^c	14	6.8	13.6	58.8	8.9
MgO ^b	/	/	/	/	/
MgO/Pumice ^c	12	12.5	6.6	61	2.5
Ag ₂ O/Pumice ^c	22	1.8	13.2	42.3	32.3
Pumice washed ^c	21	1.7	8	45.2	36.2
SiO ₂ Hydrated ^c	22	1.1	17.3	50.9	24.1
SiO ₂ Anhydrous ^c	23	9.1	15.2	45.6	19.1
Molecular Sieves 5A ^c	16	3.1	11.8	67.5	3.1
Alumina ^c	19	1.5	18.4	56.8	14.7
Fe ₂ O ₃ ^c	28	10.3	1.8	46.4	33.9
MoO ₃ ^c	27	6.3	5.9	54.8	25.2
MoO ₃ /Pumice ^c	25	2.4	7.6	40.4	38.8
Ta ₂ O ₅ ^c	27	2.9	17	48.5	24.4
Ta ₂ O ₅ /Pumice ^c	23	8.7	9.5	49.5	24
La ₂ O ₃ ^c	26	2.7	12.7	43	32.3
La ₂ O ₃ /Pumice ^c	27	3.3	3.7	50.7	35.5
Nb ₂ O ₅ ^c	27	16.6	4.4	46.3	24.1
Nb ₂ O ₅ /Pumice ^c	29	9	12.4	43.4	28
V ₂ O ₅ ^c	34	7.3	5	55.3	27
V ₂ O ₅ /Pumice ^c	25	6	4	58	23.2

** Each entry is the average of three tests. The average deviation is ± 5%.

The operative conditions were the same in all tests.

Catalyst: 7 x 10⁻⁴ mol; styrene: 1.75 x 10⁻² mol; N,N-dimethylformamide

as solvent: 10 mL; temperature: 393 K; reaction time: 5 h.

^a P_{O₂} = 5 atm; ^b P_{CO₂} = 45 atm; ^c P_{O₂} = 5 atm; P_{CO₂} = 45 atm

References

- a) M. Aresta and I. Tommasi in: *Third International Conference on Carbon Dioxide Removal*, Boston, September 9-11, 1996; b) M. Aresta and I. Tommasi, *Energy Convers. Mgmt.*, 1997, (38), pp. S373-S378; c) M. Aresta and M. Galatola, *J. Cleaner Production*, 1999, in press.
- a) M. Aresta in: "Enzymatic and Model Reaction for Carbon Dioxide Carboxylation and Reduction Reactions" M. Aresta and J. V. Schloss eds., Elsevier Publ., 1990, pp. 1-18; b) M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi *Energy Convers. Mgmt.*, 1992, (33), pp. 495-504; c) M. Aresta *Energy Convers. Mgmt.*, 1993, (34), pp. 745-752.
- M. Aresta (1998) in: "Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide" T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida, T. Yamaguchi (editors), Elsevier Publ., 114, pp. 65-76.
- M. Aresta and E. Quaranta, *Chem. Tech.*, March 1997, 32-40.
- a) M. Aresta, E. Quaranta, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4153; b) M. Aresta, E. Quaranta, *Ital. Pat.* 1198206, 1988; c) M. Aresta, E. Quaranta, *Tetrahedron* 1991, (47), 9489; d) M. Aresta, E. Quaranta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 1893; e) M. Aresta, E. Quaranta, *Tetrahedron* 1992, (48), 1515; f) M. Aresta, E. Quaranta, *Ital. Pat.* 1237208, 1993; g) M. Aresta, E. Quaranta, *Ital. Pat.* 1237207, 1993; h) M. Aresta, C. Berloco, E. Quaranta *Tetrahedron* 1995, (51), 8037; i) M. Aresta, E. Quaranta, A. Bosetti, *Ital. Pat Appl.* 002202, 1996; l) M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, *Tetrahedron* 1998, (54), 14145-14156.
- M. Aresta, E. Quaranta, A. Ciccacese, *C. Mol. Chem.*, 1985, 1, 276.
- M. Aresta, I. Tommasi, M. Miglietta, submitted for publication.
- The epoxidation of olefins using Ag₂O catalyst is implemented since long time; see for example: *Union Carbide and Carbon*, U. S. P., 2,238,474 (1941); *Shell Devel.*, U. S. P., 2,404,438 (1946); *Celanese Corp. of America*, U. S. P., 2,578,841 (1951).
- T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara and T. Maeshima, *Chem. Commun.* 1997, 1129-30 and references therein.
- a) A. M. Venezia, M. A. Floriano, G. Deganello, A. Rossi, *Surf. Interface Anal.* 1992, 18, 532-538; b) A. M. Venezia, M. A. Floriano, D. Duca, G. Deganello *Surf. Interface Anal.* 1992, 19, 543-547; c) D. Duca, L. F. Liotta, G. Deganello, *J. Catal.* 1995, 154, 69-79; d) G. Deganello, D. Duca, L. F. Liotta, A. Martorana, A. M. Venezia, A. Benedetti, G. Fagherazzi, *J. Catal.* 1995, 151, 125-134.
- M. Aresta, I. Tommasi, M. Miglietta, C. Fragale in: *XXVI Congresso di Chimica Inorganica*, 28 Giugno – 2 Luglio 1998, Acquafredda di Maratea (PZ), Atti C25.
- M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, in: *215th ACS National Meeting*, Dallas TX, March 29 – April 2, 1998, COLL. 086.
- M. Aresta, C. Fragale, E. Quaranta, I. Tommasi, *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, 1992, 315-317.

Zeolite catalysts prepared by the fluoride synthesis route.

Miguel A. Cambor,[†] María-José Díaz-Cabañas, Luis Á. Villaescusa
 Instituto de Tecnología Química (C.S.I.C.-U.P.V.), Universidad Politécnica de Valencia,

Abstract

Recent advances in the synthesis of high silica molecular sieves by the fluoride route are reviewed. New, highly porous zeolite structures have been discovered and, additionally, new compositions and materials with strongly hydrophobic properties have been obtained. All these may have an impact in catalysis that could, however, be limited by the nature of the synthesis process (presence of fluoride). Some advantages and disadvantages of this synthetic route are discussed.

Introduction

Zeolites are microporous materials which find widespread uses in industrially important processes. As catalysts they are of much interest in hydrocarbon conversion reactions in the chemical and petrochemical industries, and their potential in fine chemistry have also shown a large appeal. The well-defined zeolitic channels impose steric restrictions to the size and shape of reactives, transition states and products providing the basis of a definite selectivity. Given the large number of zeolite topologies known at present (over one hundred, with a large variety of channel size and dimensionality) the industrial chemist may frequently tune up the catalytic reaction by choosing the appropriate zeolite structure. Several new zeolite structures are discovered each year, thus enlarging the range of available catalysts. Additionally, there is a number of non-structural properties that may also be controlled and that may produce a large effect in the catalytic performance of a zeolite, such as crystal size, chemical composition and adsorption properties. Thus, one of the goals of zeolite synthetic chemists may be to control the chemical and textural properties of a zeolite to best suit the requirements of a given industrial reaction.

However, and perhaps more appealing from a purely scientific point of view, there are currently two major challenges in zeolite synthesis. One is to understand the crystallization of zeolites and, more specifically, the phase selectivity issues, i.e., to answer the question of what determines the crystallization of a given zeolite phase instead of another one. The second is to synthesize new zeolite structures and, particularly, zeolites that may possess appealing properties in catalytic or separation processes by virtue of their unique pore architecture. Among these, the interest in synthesizing zeolites with a multidimensional system of extralarge pores that could allow larger molecules to be processed is evident. And probably the most exciting challenge is the synthesis of a chiral zeolite in an enantiomerically pure form. In principle, this could allow asymmetric catalysis or adsorption but even if it is not so, the control of asymmetry during the crystallization of a zeolite phase would be an outstanding achievement that deserves to be hardly pursued.

The purpose of this contribution is multiple. First, it will be shown that the fluoride synthesis route to zeolites may be as largely diverse and fruitful as the hydroxide route is. New structures, never synthesized before in hydroxide medium, will be presented. Second, new insights into the chemistry of this system will be reviewed and put in connection with the diversity alluded to above and with the final properties of the materials. Third, the importance of some of these properties in certain catalytic reactions will be demonstrated. Finally, the main drawbacks and benefits of this synthetic route from the point of view of commercialization will be discussed.

The fluoride route to zeolites: structural and compositional versatility

The hydrothermal route to zeolites using fluoride anions instead of hydroxide anions as mineralizers was discovered by Flanigen and Patton¹ and then further explored by others during the last two decades.^{2,3} In a first instance it appeared that the structures attainable were less diverse through this route than through the hydroxide route. For instance, among pure and high-silica zeolites, the F route yielded only relatively high density phases (FD>17.3) until very recently.⁴ New pure silica phases of lower density were then obtained in our lab by this route. Table 1 contains structural details of a number of silica phases recently synthesized by the fluoride route.

Table 1.- Some zeolites recently synthesized by the fluoride route

Material	Code	FD (Si/nm ³)	Channel system	V _μ (cm ³ /g) ^a	OH route ^b
ITQ-7	ISV	15.4	3D, 12MR	0.22	NO ³
Chabazite	CHA	15.4	3D, 8MR	0.30	limited ⁶
Beta	*BEA	15.6	3D, 12MR	0.20	limited ⁷
ITQ-3	ITE	16.3	3D, 8MR	0.23	NO ⁸
ITQ-4	IFR	17.0	1D, 12MR	0.22	limited ⁹
SSZ-23	STT	17.0	2D, 7 + 9 MR	0.20	Yes ¹⁰
Octadec.	AST	17.3	only cages	-	NO ^{11,12}
ITQ-9	STF	17.3	1D, 10MR	0.21	Yes ¹³
SSZ-24	AFI	17.8	1D, 12MR	0.12	Yes
CIT-5	CFI	18.2	1D, 14MR	0.13	Yes
SSZ-31	-	18.7	1D, 12MR	0.08	Yes
ZSM-12	MTW	19.4	1D, 12MR	0.09	Yes

^aMicropore volume determined from the N₂ adsorption isotherms by the t-plot method; ^bLimited: the alternative synthesis route allows a smaller range of chemical compositions.

On the other hand, and despite the early recognition that fluoride may allow a large range of isomorphous substitutions,¹⁴ several reports pointed to a much limited compositional variability, like in the case of zeolite Beta which was recently reported to crystallize by the fluoride route only within a narrow range of Si/Al ratios (9-22).¹⁵ More recent investigations in our lab succeeded in producing the spontaneous nucleation and growth of zeolite Beta, first in pure silica form,¹⁶ and then with Si/Al ratios down to around 7.¹⁷

Essential to these recent advances in the synthesis of zeolites by the fluoride route was the recognition of the strong effect of the H₂O/SiO₂ ratio of the synthesis mixture on the phase selectivity of the crystallization.¹⁸ There have been many discussions and reviews on structure-directing effects in the synthesis of zeolites¹⁹ but the importance of this parameter was never considered as one of the important structure-directing effects in zeolite synthesis. We have shown that, frequently, in the presence of a given organic structure-directing agent (SDA) different crystalline phases may crystallize by just varying the H₂O/SiO₂ ratio. Moreover, the most frequent observation is that the phase of lower framework density crystallizes from the more concentrated reaction mixture. We have rationalized this empirical trend as a kinetic effect and have also shown

that exceptions may occur.⁴ The most important conclusion, however, is that the fluoride route may yield zeolite structures of as large a diversity as the fluoride route, with no evidence about any limits in framework density or size of the pores (even extralarge pore zeolites such as CIT-5 may be synthesized by the fluoride route if the H_2O/SiO_2 ratio is adequately chosen).²⁰ Moreover, it will be shown below that, possibly, the fluoride route may be better suited than the hydroxide route for the synthesis of very low framework density high silica materials.

The chemistry of the fluoride route

The fluoride route has been investigated for the last over 20 years and several aspects of its chemistry have been noted but were not adequately explained. Some of the observations are: silica materials are readily prepared in fluoride media (even materials that are difficult or impossible to prepare by the hydroxide route); the crystallization works well at pH close to neutrality without significant changes in the pH as the crystallization proceeds (in sharp contrast to the behavior in OH⁻ media); the SiO₂ materials are essentially defect-free, while when synthesized in OH⁻ media they typically show a concentration of defects exceeding four times the number of positive charges in the zeolite channels,^{21,17} and, finally, fluoride anions are usually occluded in the material that crystallizes. The lack of connectivity defects in these materials was rationalized previously assuming that fluoride promotes a lower supersaturation level that affords a slow nucleation and crystal growth, hence giving rise to bigger and more perfect crystals.²² However, our experience is that SiO₂ materials prepared in short crystallization times (hours) in fluoride media still are defect-free, while SiO₂ materials prepared in OH⁻ media typically have defects even if the crystallization is very slow (weeks).

In our view, the main points in the chemistry of these systems may be rationalized now in the light of the latest findings. First, polymerization of silica species in solution is pH-dependent in the sense that it should occur more readily and without change in pH when the pH is smaller than the pK_a of the condensing species. Thus, a low pH favors full condensation without changes in pH.^{23,4} Second, charge balance of occluded cations must be accomplished by occluded fluoride or by Si-O⁻ species. In the presence of fluoride, this anion tends to get occluded inside small cages within the zeolite structure rather than forming ion pairs with the SDA cations in the channels. This is well established now for at least six zeolite structures: AST, MFI, IFR, NON, STT and ISV. Moreover, there is a strong interaction between fluoride and framework Si in all the materials that have been investigated by multinuclear solid-state MAS NMR.^{24,25} Thus, the interaction between F⁻ and the SiO₂ framework and the interaction between the organic SDA and the negatively charged SiO₂-F⁻ framework must be taken into account when discussing the stability of silica phases in the synthesis conditions. In certain cases, it is even possible to claim a structure directing role of fluoride towards the formation of phases which contain appropriate cages for F⁻ to be located.^{26,5} For instance, in the case of zeolite structures with 3D, 12MR pores, the relative energies of several real or hypothetical structures has been determined by energy minimization calculations to be *BEA (polymorph A) ≥ Polymorph B > Structure C²⁷ > ITQ-7. The successful synthesis of ITQ-7 relied on two structure-direction effects: that of fluoride towards [4⁶] cages (double 4-membered rings, present in both ITQ-7 and Structure C but not in the other structures) plus that of the bent and bulky SDA to prevent the formation of linear channels as those present in Structure C. This is schematically represented in Figure 1.

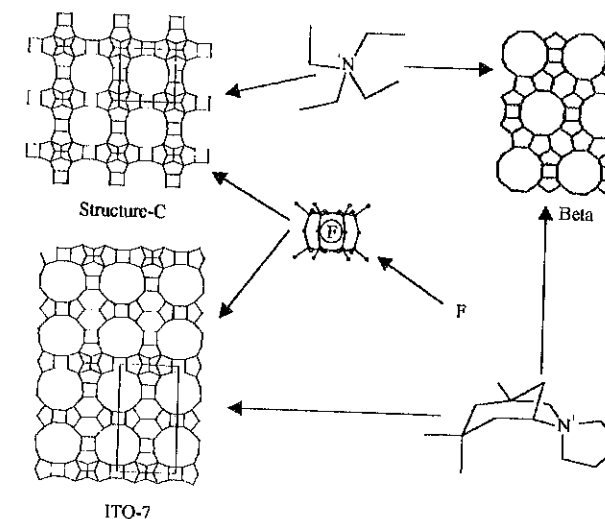


Figure 1: Structure-directing effects in the synthesis of 3D, 12MR zeolites

Finally, it appears that the synthesis of very high silica phases of very low framework density using cationic SDA may be more feasible by the fluoride route rather than by the hydroxide route.⁴ The reason is that a very high concentration of cations inside a low density silica phase will require a very large concentration of defects if the synthesis is done in hydroxide media and hence the stability of crystals (and, particularly, nuclei) in the synthesis conditions will be reduced. This would decrease the range of successful conditions in hydroxide medium.⁴ In our opinion, this is probably the reason for the reported low ability of small SDA cations ($C/N^+ < 11$) to structure-direct the synthesis of high silica zeolites.²⁸

Textural properties of zeolites synthesized by the fluoride route

One of the myths about the fluoride route is that it produces big crystals. This would be a severe drawback of the route for catalytic reactions limited by diffusion of the reactants to the zeolitic pores. However, there are now instances in which very small crystallites and even nanocrystalline materials are produced in fluoride medium. One recent report showed the epitaxial growth of zeolite Beta pyramids of around 20 nm on very thin SSZ-31 nanofibers (three unit cells thick, i.e. ≈ 4nm).²⁹ Other examples of nanocrystalline zeolites prepared by the fluoride route will be shown on site.

A second interesting textural property of zeolites prepared by the fluoride route is their superior hydrophobicity when compared to equivalent materials prepared by the hydroxide route or using postsynthetic treatments. This holds not only for pure silica phases³⁰ but also for the aluminosilicate³¹ and titanosilicates³⁰ that have been investigated.

Catalytic applications

The adsorption properties (hydrophobic/hydrophilic nature) of a catalyst may have a large influence on its activity and selectivity in reactions in which chemical species of different polarities are involved. These has been proved in both acid and redox reactions. With Ti-Beta zeolite, the epoxidation of unsaturated fatty acids is enhanced when using the hydrophobic material prepared in fluoride medium (the conversion of the oleic acid and the selectivity of H₂O₂ increasing by a

factor of 1.5 and 3, respectively).³⁰ The poorer performance of the material prepared in hydroxide medium may be attributed to the strong adsorption of the acid through its polar end, which makes difficult the epoxidation of the double bond in the middle of the hydrocarbon chain. In the case of unsaturated esters, Ti-Beta(F) showed a lower conversion of methyl oleate but a much better selectivity to the epoxide and a better efficiency in the use of H₂O₂.³²

A clear benefit of the enhanced hydrophobicity of aluminosilicate zeolites prepared by the fluoride route in acid catalyzed reactions was also demonstrated in the acetalization of glucose to form butylglucoside nonionic surfactants using Al-Beta.³¹ The materials prepared in fluoride medium showed an enhanced hydrophobicity for any Si/Al ratio when compared to materials prepared in hydroxide medium and/or dealuminated by acid treatments. Apparently, the strong adsorption of glucose on the more hydrophilic materials (OH or dealuminated) lead to a poorer catalytic performance when compared to the fluoride materials.

Practical aspects of the synthesis in fluoride and hydroxide media.

From a merely scientific viewpoint the interest of the fluoride route to zeolites is evident. However, industrial applications may be strongly limited by the use of fluoride, due to its corrosive and irritating nature. Thus, teflon-coated reactors and special operation procedures would be necessary for the industrial production of zeolites by this method. However, the fluoride route has also some advantages with respect to the hydroxide route: first the very high yield of zeolites (typically above 90% in SiO₂, coupled with very low H₂O/SiO₂ ratios for the synthesis of most of the materials shown in Table I); second, the degradation of the organic SDA's is typically much slower in fluoride than in hydroxide media, due to the much lower pH of the former. This point allows an efficient and extensive recycling of the mother liquors, and thus a reduction of the costs (by saving the expensive SDA) and a very convenient solution to the environmental issues associated with waste residues. While recycling the mother liquors of hydroxide syntheses is also possible, degradation of the SDA is a severe drawback in this case.

For instance, we have been able to recycle several times the mother liquors of the fluoride synthesis of SSZ-23 zeolite, while in hydroxide media faster degradation of the SDA would favor the competitive crystallization of MFI.

Conclusions

The hydrothermal crystallization of zeolites in fluoride media is a highly versatile route to discover new structures and to obtain new variations in composition. The products are typically highly hydrophobic, which may be of importance for catalytic reactions when polar moieties are involved. While the route presents clear problems from the point of view of commercialization, the low degradation rates of the expensive SDA's affords recycling of the mother liquors.

Acknowledgments

Financial support for this work by the Spanish CICYT (MAT 97-0723) is acknowledged. M.A.C. thanks warmly Prof. D. Cardoso, Prof. H. Andrade and FAPESP for making possible this contribution.

[1] E.M., Flanigen, R.L. Patton, US Pat. 4 073 865 1978.

[2] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 75.

[3] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey in: *New Developments in Zeolite Science and Technology*, eds. Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Elsevier, Amsterdam 1986 p. 121.

[4] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabañas, *Topics in Catalysis*, **1999** in press.

[5] L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Angew. Chem.* **1999** in press.

[6] M.J. Diaz-Cabañas, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Chem. Commun.* **1998**, 1881.

[7] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365.

factor of 1.5 and 3, respectively).³⁰ The poorer performance of the material prepared in hydroxide medium may be attributed to the strong adsorption of the acid through its polar end, which makes difficult the epoxidation of the double bond in the middle of the hydrocarbon chain. In the case of unsaturated esters, Ti-Beta(F) showed a lower conversion of methyl oleate but a much better selectivity to the epoxide and a better efficiency in the use of H₂O₂.³²

A clear benefit of the enhanced hydrophobicity of aluminosilicate zeolites prepared by the fluoride route in acid catalyzed reactions was also demonstrated in the acetalization of glucose to form butylglucoside nonionic surfactants using Al-Beta.³¹ The materials prepared in fluoride medium showed an enhanced hydrophobicity for any Si/Al ratio when compared to materials prepared in hydroxide medium and/or dealuminated by acid treatments. Apparently, the strong adsorption of glucose on the more hydrophilic materials (OH or dealuminated) lead to a poorer catalytic performance when compared to the fluoride materials.

Practical aspects of the synthesis in fluoride and hydroxide media.

From a merely scientific viewpoint the interest of the fluoride route to zeolites is evident. However, industrial applications may be strongly limited by the use of fluoride, due to its corrosive and irritating nature. Thus, teflon-coated reactors and special operation procedures would be necessary for the industrial production of zeolites by this method. However, the fluoride route has also some advantages with respect to the hydroxide route: first the very high yield of zeolites (typically above 90% in SiO₂, coupled with very low H₂O/SiO₂ ratios for the synthesis of most of the materials shown in Table I); second, the degradation of the organic SDA's is typically much slower in fluoride than in hydroxide media, due to the much lower pH of the former. This point allows an efficient and extensive recycling of the mother liquors, and thus a reduction of the costs (by saving the expensive SDA) and a very convenient solution to the environmental issues associated with waste residues. While recycling the mother liquors of hydroxide syntheses is also possible, degradation of the SDA is a severe drawback in this case.

For instance, we have been able to recycle several times the mother liquors of the fluoride synthesis of SSZ-23 zeolite, while in hydroxide media faster degradation of the SDA would favor the competitive crystallization of MFI.

Conclusions

The hydrothermal crystallization of zeolites in fluoride media is a highly versatile route to discover new structures and to obtain new variations in composition. The products are typically highly hydrophobic, which may be of importance for catalytic reactions when polar moieties are involved. While the route presents clear problems from the point of view of commercialization, the low degradation rates of the expensive SDA's affords recycling of the mother liquors.

Acknowledgments

Financial support for this work by the Spanish CICYT (MAT 97-0723) is acknowledged. M.A.C. thanks warmly Prof. D. Cardoso, Prof. H. Andrade and FAPESP for making possible this contribution.

[1] E.M., Flanigen, R.L. Patton, US Pat. 4 073 865 1978.

[2] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 75.

[3] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey in: *New Developments in Zeolite Science and Technology*, eds. Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Elsevier, Amsterdam 1986 p. 121.

[4] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabañas, *Topics in Catalysis*, **1999** in press.

[5] L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Angew. Chem.* **1999** in press.

[6] M.J. Diaz-Cabañas, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Chem. Commun.* **1998**, 1881.

[7] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365.

**Powdered Carbons as Supports for Industrially Applied Chemical Catalysts and Electrocatalysts for Fuel Cells**

Emmanuel Auer*, Joerg Pietsch*, Michael Gross*, Peter Panster*, Kenji Takemoto**

* Degussa-Huels AG, Sivento Division, Research, Development, Technical Service, Chemical Catalysts and Zeolites - Germany

** Degussa-Huels Ltd., Divisao Quimica, Depto. De Catalisadores Quimicos - Brazil

Abstract

This paper deals with the use of activated carbons and especially carbon blacks as support materials for the manufacture of commercially available precious metal powder catalysts. The industrial importance of carbon based catalysts for partially well established chemical applications as well as for new technologies in the field of alternative power generation is reviewed [1]. The selective hydrogenation of substituted aromatic nitroarenes is discussed in detail as an example for a reaction what can be carried out in the presence of heterogeneous precious metal powder catalysts. Moreover, the development of highly dispersed electrocatalysts on carbon blacks for different types of fuel cells, such as the phosphoric acid fuel cell (PAFC) or the proton exchange membrane fuel cell (PEM FC), is described as a key-technology for an alternative power generation concept.

Introduction

Precious metals on carbonaceous supports for chemical applications are mainly used in liquid phase hydrogenation, dehydrogenation, or oxidation reactions in fine chemicals area. The majority of industrially applied powder catalysts are manufactured on various types of activated carbons, however, certain applications, such as the synthesis of aniline or toluenediamine (TDA) are performed on carbon black supported precious metal catalysts. Although carbon blacks represent key-components for tire fabrication or pigment production, these materials are becoming more commonly used as electrically conductive supports for electrocatalysts in different types of fuel cells.

Selective Hydrogenation of Substituted Aromatic Nitro Compounds

Aromatic amines are important intermediates in the manufacture of polymers, rubber chemicals, agrochemicals, drugs, and photographic chemicals. The synthesis of halogenated aromatic amines provides an interesting example of the right combination of chemically modified activated carbons, the active metal, and a promoter leading to highly active and selective catalysts in the hydrogenation of the corresponding halonitroarenes. Undesired side-reactions, such as dehalogenation of the amine and the formation of azo- and azoxy compounds can be severely reduced (< 0,5 wt %) [2-4].

The catalytic hydrogenation of dinitrotoluene (DNT) to toluenediamine (TDA) in liquid phase can be carried out in the presence of partially modified supported precious metal catalysts, or skeletal Raney[™]-type nickel, or silica supported nickel catalysts. Both activated carbon based palladium as well as palladium-iron catalysts supported on oleophilic carbon blacks are industrially applied in the TDA process. Complete conversion of DNT as well as the prevention of "tar formation" (undesired side-products like dimers or oligomers) are the main challenges for catalyst



development. The evaluation of various catalysts have shown that a specific metal-modification of the standard palladium on activated carbon catalysts considerably enhances their performance. Additionally autoclave tests have confirmed that some of the properties of different carbon blacks determine the activity and selectivity in the catalytic hydrogenation of DNT [2,5,6].

Carbon Blacks as Supports for Electrocatalysts

Since the world is increasingly dependent on reliable and economical power generation, efforts have been focused on the development of different types of fuel cells, which produce clean energy efficiently with conventional or renewable fuels.

For stationary power generation, phosphoric acid fuel cells (PAFC) have been developed and commercialized over the last two decades. To meet the life-time requirement of 40000 to 60000 hours for a stationary fuel cell, a highly stable platinum catalyst on a graphitized carbon black had to be developed. This support is obtained by recrystallizing the carbon black particles at 2500-3000°C, resulting in well-ordered graphitized domains. This material allows the manufacture of an alloyed platinum catalyst for the oxygen reduction reaction on the cathode side. Extensive work was done in the past to improve the activity of the cathode catalysts, its corrosion resistance and the stability against metal dissolution caused by phosphoric acid at 200 °C [7].

For mobile applications, highly active electrocatalysts on different carbon blacks (e.g. acetylene blacks, furnace blacks) are required to increase the total efficiency of the fuel cell stack. Particularly in the PEM FC application the cathode material is typically prepared as a highly dispersed platinum catalyst characterized by a large electrochemically accessible surface area. Mass transport phenomena on the cathode side of a PEM FC require highly loaded electrocatalysts. The carbon black support guarantees a sufficient electric conductivity when operating with a feed gas from the reforming process on the anode side of the PEM FC utilizing methanol or gasoline as fuels. Improvements on the CO/reformate tolerance have been made by alloyed precious metal catalysts. Advanced Pt-Ru systems with Pt/Ru loadings of 40 wt% are typically tolerant to 100 ppm CO in the feed gas without any decrease in the cell performance [8-9].

Summary

Carbon are widely used as supports for precious metal powder catalysts. In addition to their outstanding properties in catalytic or electrocatalytic applications, the ability to refine the precious metals from the spent catalysts represents an important contribution to the development of a sustainable technology, thereby showing our commitment to the responsible care initiative.

References

- [1] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Applied Catalysis A*, 173, (1998), 259-271
- [2] Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 5th edition, vol A2, 46, (1985)
- [3] R.K. Rains, E.A. Lambers, R.A. Genetti, *Chem. Ind.* 8, (1996), 43-52
- [4] E. Auer, A. Freund, M. Gross, R. Hartung, P. Panster, *Science and Technology in Catalysis*, Kodansha Ltd, (1998), 435-440
- [5] US 2 619 503, Du Pont (1952), US 3 127 356, Du Pont (1964)
- [6] G.T. White, *Chem. Ind.*, 47, (1992), 153-156
- [7] A. Freund, J. Lang, T. Lehmann, K.-A. Starz, *Catalysis Today*, 27, (1996), 279-283
- [8] P. Stonehart, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, (1990), 913-921
- [9] E. Auer, T. Lehmann, K. Starz, R. Zuber, *Dechema Jahrestagung*, Wiesbaden (1999)



10° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Silicon Uptake on Refinery Catalysts

Per Zeuthen¹⁾ and Jaldes Britto²⁾

¹⁾ Haldor Topsøe A/S, DK-2800 Lyngby, Denmark

²⁾ Copene Petroquímica do Nordeste S/A, Camaçari, Brazil

ABSTRACT

Silicon species present in naphtha fractions are known to deactivate hydrotreating catalysts and reforming catalysts very quickly. These species often originate from the silicone oil added as anti foaming agent in upstream processes. Eight samples of different spent hydrotreating catalysts placed in canisters in a naphtha hydrofiner were analysed. This study demonstrates the importance of a high catalyst surface area and an optimized metals content and pore size of high silicon tolerant catalysts. From other studies of similar catalysts in the same service it was concluded that the silicone oil in the naphtha feed is transformed into modified silica gels, i.e. silica with a partly methylated surface on the working catalyst. Physisorption or chemisorption of the silica gels on the catalyst is the explanation of the fast irreversible loss of activity during hydrofining of silicon containing naphtha feeds.

INTRODUCTION

Hydrotreating catalysts like Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ are widely used in the oil industry to remove sulphur and nitrogen from crude oil by catalytic hydrodesulphurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN), respectively.

The catalytic reformer and the connected naphtha hydrofiner are found in every modern refinery. The use of bimetallic reforming catalysts introduced a need for a very low content of reformer feed sulphur and nitrogen, normally less than 0.5 ppm. When the naphtha hydrofiner processes straight-run feed it is not difficult to meet this requirement at the same time as achieving a cycle length of more than 3 years (even when using low active or regenerated catalysts).

The delayed coker is often chosen over other systems for the upgrading of residual oils due to the fact that this system has the lowest installation costs. However, delayed coker products often result in processing difficulties in downstream units, where especially hydrotreating and reforming catalysts are found to be sensitive to silicon deposits. What happens is that the residue from the silicone oil used to prevent foaming in coker drums for the main part is distilled in the naphtha range and thus might cause catalyst deactivation in downstream naphtha hydrofiners and reforming units.



We embarked upon the present work because of the observation to the effect that relatively large amounts of Si were deposited on the hydrotreating catalysts during hydrotreating of silica contaminated naphthas. Deposition of the Si species deactivates the catalyst and significantly shortens its lifetime.

In this study we investigated different spent catalysts placed in canisters in an industrial plant for hydrotreating of naphtha.

EXPERIMENTAL

The different fresh hydrotreating catalysts were all placed in catalyst canisters in the top of an industrial unit operating at 315–325°C and 25 bar. Two of the catalysts were commercial Topsøe catalysts. The remaining seven catalysts were commercial catalysts from other catalyst manufacturing companies. TK-550 is a Co-Mo catalyst which contains 2.8 wt% Co and 9.6 wt% Mo and has a surface area of 225 m²/g. TK-525 is a Ni-Mo catalyst which contains 3.0 wt% Ni and 13.3 wt% Mo and has a surface area of 220 m²/g.

The spent and fresh catalysts were analysed for accumulated silicon content as well as for surface area. Table 1 shows the results of a quantitative analysis.

Table 1: Accumulated Silicon on Catalyst Samples after Testing and Surface Area before and after Testing.

Catalyst	Accumulated Si (%wt)	BET of fresh catalyst	BET of spent catalyst
Topsøe TK-525	4.38	220	141
Topsøe TK-550	3.00	225	192
A1	3.08	278	212
A2	2.12	219	136
B	1.58	228	183
C	1.91	240	122
D1	1.80	114	104
D2	1.20	90	88
D3	1.10	124	92

TOPSØE STUDIES OF SILICA DEACTIVATION

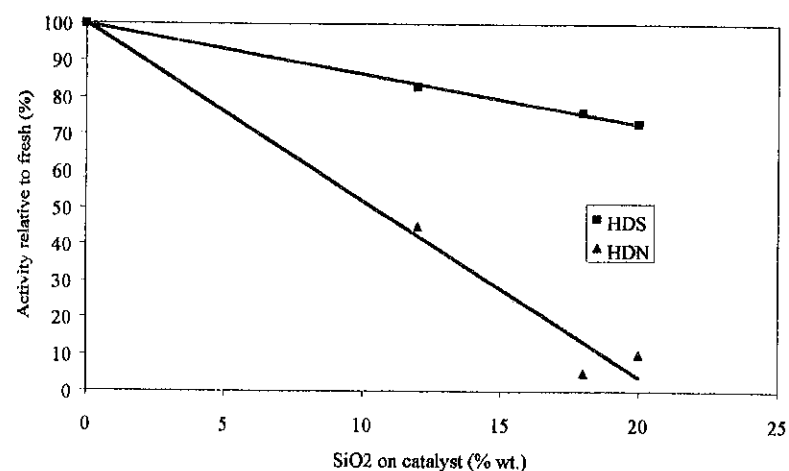
Topsøe has conducted extensive studies in order to be able to define what happens to catalysts when subjected to silica contamination. These studies investigated the effect of silica contamination on the HDS and HDN activity, the impact of different carrier types used, the effect of type and amount of metals on the catalyst, and the effect of catalyst particle size.

During the last few years, Topsøe has also examined the nature of silicon present on the deactivated catalyst. Spent hydrotreating catalysts recovered from industrial naphtha hydrotreating units were investigated by various analytical methods. This led to a detailed

characterization of the silicon species deposited on the catalysts and to an understanding of the deactivation mechanisms (see ref. 1).

Relatively large amounts of silicon and smaller amounts of carbon are deposited on the catalyst during the hydrofining processes. The effect of silica (SiO_2) deposition on the catalyst activity can be seen in Figure 1 (from ref. 2). This figure shows that the HDS activity of most catalysts was reduced by 30% and the HDN activity by 90% at a level of 10% Si (20 wt% SiO_2) on the catalyst. Another unfortunate effect of silicon deposition is the fact that the silicon makes the catalyst unregenerable as it encases the latter in "glass" during the regeneration process, causing irreversible loss of surface area, pore volume and active sites.

Figure 1 Effect of SiO_2 on Catalyst Activity.



SILICON DEPOSITION CHEMISTRY

The origin of the silica deposits is the silicone oil added to the heavy residue feed in the upstream processes. The silicone oil usually cracks or breaks down in the process to form modified silica gels and fragments. These gels and fragments are generally distilled in the naphtha fraction and sent to the hydrotreater along with the naphtha.

The modified silica gels are quickly adsorbed on the catalyst surface. The rapid irreversible loss of catalytic activity observed during hydrotreating of silica contaminated naphtha is most likely connected with the change in catalyst surface structure caused by the silica. The silica gel on the catalyst surface was shown (see ref. 2) to consist primarily of SiO_2 , $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ and various methylated forms: $=\text{SiCH}_3$, $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. The deposition

of silica is a catalyzed and diffusionaly controlled reaction. The catalytically active sites are most likely the surface alumina sites and other acidic sites.

The silicon species are deposited in the same way as the coke. This means that the silicon does not act as a catalyst poison by bonding to a metal site but competes with the metals for the carrier sites. Consequently, the lower the metal loading of the catalyst, the higher its capacity for silicon uptake. In fact, a pure carrier will be the most efficient silicon trap (but will have no catalytic activity).

SILICON DEACTIVATION AND CYCLE LENGTH

The run length of the hydroprocessing catalysts will often be dictated by the amount of silicon present in the naphtha feedstock and by the silicon "tolerance" of the selected catalyst system and its ability to protect the platforming catalyst.

Table 1 shows the accumulated amounts of silicon on the spent catalysts evaluated as well as the surface area of the spent and fresh catalyst samples. The amount of accumulated silicon varies from 1.10 - 4.38 wt%, which is equivalent to 2.36 - 9.39 wt% SiO_2 . The catalysts evaluated have different chemical compositions and are prepared from different carriers with different porosity and pore size distributions.

The data in Table 1 show that the highest silicon capacity is obtained for high surface area catalysts.

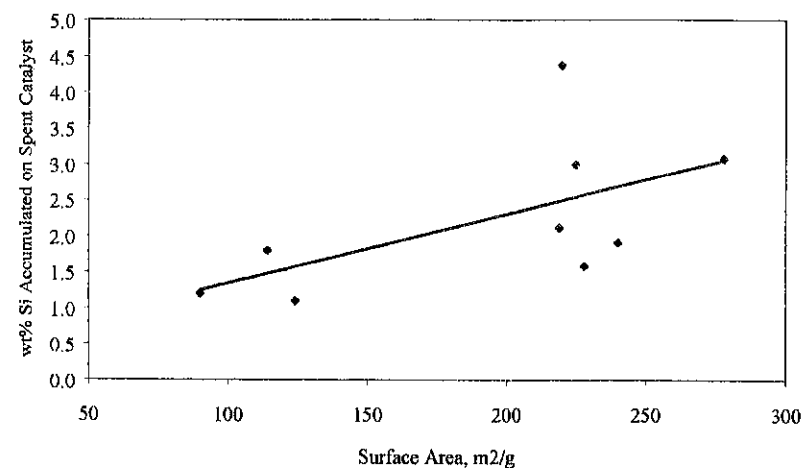
Earlier studies (ref. 2) show that silicon is highly dispersed on the catalyst surface, and that the equivalent of monolayer coverage of anywhere between 10 and 15 wt% silicon (Si) is likely to be formed on a saturated hydrotreating catalyst. Thus, it would not be surprising if the amount of silica deposited is related to the surface area of the catalyst. Figure 2 shows the relationship between Si accumulated and surface area of the catalyst samples evaluated. Even though the catalysts are rather different and have different chemical compositions and porosity, there is a trend to the effect that the high surface area catalysts have the highest silicon capacities.

Furthermore, the data in Table 1 show that also the ratio between the surface area of the spent and fresh samples changes with the total surface area of the fresh catalysts. The ratio between surface area of the spent and fresh catalyst samples is somewhat lower for the high surface area catalysts than for the low surface area samples. This strongly indicates that when the silicon and coke deposits cover the catalyst surface, the catalyst surface area is reduced by in some cases up to 50% because of pore mouth plugging. With the drastically reduced surface area, access to the catalyst sites is restricted, and the catalyst activity drops sharply.

The silica species are distributed on the surface of the catalyst in a way that is similar to the way in which coke is deposited. This means that silica does not act as a catalyst poison by bonding with a metal site but blocks the catalyst pore system and thus the access to the

active sites. After a certain accumulation of silica on the catalyst surface, rapid catalyst deactivation will occur. It is shown that silica will reduce the surface area of the catalyst by as much as 50%.

Figure 2: Silicon Uptake and Surface Area.



NEW TOPSØE CATALYSTS WITH HIGH SILICON CAPACITY

As discussed previously, the amount of silicon deposition is dependent on the surface area. Results from canister testing have also shown that active metals on the catalyst surface lower the silica uptake. Haldor Topsøe A/S has thus developed two catalysts, TK-431 and TK-437, specifically for hydrotreating of silica contaminated naphthas. These catalysts have a significantly higher surface area per unit volume than other catalysts. TK-431 has a lower metal loading than TK-525, which will result in a slightly lower HDS and HDN activity, but which will offer more sites for silica uptake.

The metals loading of TK-437 was reduced further resulting in a greatly improved silicon capacity at the expense of a moderate reduction in activity.

SUMMARY AND CONCLUSION

The use of antifoam silicone oils often causes problems for downstream units due to the deposition of silica on the downstream hydrotreating catalysts. This is especially problematic for the naphtha hydrotreaters and reforming units since the silica residue from the silicone oils is primarily distilled in the naphtha fraction. The silica species present in naphtha streams deactivate the catalyst rapidly by diffusion through the catalyst pores and

deposition on the catalyst surface, severely limiting the HDS and HDN activity of the catalyst.

This study has confirmed that silicon deposition is related to surface area and has shown that adsorption of silica gel on the catalyst surface blocks the surface of the active catalyst. Increasing the surface area of the active catalyst will increase the silica capacity of the catalyst pellets.

REFERENCES

1. Deactivation of HDT Catalysts by Formation of Silica Gels from Silicone Oil. Characterization of Spent Catalysts from HDT of Coker Naphtha using ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR. Kellberg, L., Zeuthen, P. and Jakobsen, H. J., J. Catalysis 143, 45-51 (1993).
2. Silicone Deactivation of Hydrotreating Catalysts in Coker Distillate Service. Zeuthen, P., Presented at 14th North American Catalysis Meeting at Snowbird, Utah, June 1995.

Optical (UV-visible, NIR and IR) studies of catalysts : control of preparation, characterization of the final phases and *in-situ* examination.

 François Bozon-Verduraz
 Université Paris 7-Denis Diderot, Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse,

I. Introduction

The optical spectroscopies concern the UV-visible, near infrared (NIR), and infrared (IR) ranges. The nature of transitions involved are indicated below (see also section III.1).

	< ultraviolet	> <visible>	< NIR	>> mid-IR	>
(nm)	200	400	800	2 500	40
			000		
cm ⁻¹	50 000	25 000	12 500	4 000	
			250		
E (eV)	6	3	1	0,5	0,01
	< Charge transfer	< intervalence >		< vibration >	
	>			>	
	(ligand metal	< vibration		(fundamentals)	
	and metal ligand)				
		(overtones and combinations)			
		< d-d transitions >			

Raman spectroscopies, which belong to this class, will not be covered here because of restricted place, but pertinent reviews deal with these techniques (1,2). UV-visible and near infrared (NIR) spectroscopies allow the study of electronic transitions between orbitals or bands in the case of atoms, ions and molecules in gaseous, liquid or solid state. In the NIR, overtones and combinations of stretching and bending vibrations also appear. Infrared spectroscopies provide information on vibrational transitions; it is among the most widely used method for catalyst characterization because (i) detailed structural information may be obtained when X-ray diffraction techniques (XRD) are not applicable, (ii) it can be carried out under *in situ* conditions. Among the techniques developed in the wavenumber range extending from about 50,000 cm⁻¹ ($\lambda = 200 \text{ nm} = 0.2 \mu$) to around 250 cm⁻¹ ($\lambda = 40 \mu$), the most frequently used in catalysis research are transmission spectroscopy (TS) and Diffuse Reflectance spectroscopy (DRS, often called DRIFT in the IR range); photoacoustic (PAS) and specular reflectance (SRS) spectroscopies are of minor importance in catalysis. Various methods are specific to the IR range: whereas interest in Laser Raman spectroscopy (LRS) is growing, emission (IRES) is much less frequently employed. The use of absorption-reflexion spectroscopy, restricted to the study of single crystals, provides information on reference systems useful in interpreting the data obtained on real polycrystalline catalysts. Internal reflexion, also known as attenuated total reflexion (ATR), is generally met in investigations on films and polymers; in the UV-visible range, luminescence spectroscopy is also of interest. We shall focus here on TS and DRS which are the most readily applicable to catalysis studies. Investigations in the field of heterogeneous catalysis concern mainly the control of catalyst preparation along its different stages, the characterization of the intermediate and of the final phases, the interaction between the reactants and the catalyst. It implies: (i) the study of precursor solutions (ii) their interaction with the support (iii) the chemical changes undergone by precursors upon the various pretreatments (calcination, reduction) leading to the active phase (e.g. oxide, sulfide, metal) (iv) the modification

of the latter upon contact with reactants, promoters or poisons, (v) the nature of adsorbed species (intermediate, inert or poison) including those appearing in the presence of the reaction medium (*in situ* examination), (vi) the ageing of the catalysts. According to the stage considered, the quality of information obtained should lead to work either in the UV-Visible-NIR or in the IR range. For instance, water is transparent in the UV-visible and a part of the NIR ranges ($\lambda < 1500 \text{ nm}$); as most catalysts are prepared in aqueous media, data on stages (i) and (ii) are only obtained by UV-visible NIR spectroscopies (TS and DRS); on the other hand, working in the IR region brings more information on stages (iv) to (vi).

II. Experimental
II.1. General Background

When an electromagnetic radiation interacts with matter, the energy may be absorbed, reflected or transmitted. TS is employed in the case of solutions and quantitative measurements may be performed according to the Lambert-Beer law provided the concentration of the active species is not too large ($< 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in the UV-visible). In the IR range, Fourier transform spectroscopy is now of general use whereas in the UV-visible dispersive spectrometers are employed, which is more time consuming. Stainless steel commercial cells are available for working either in TS or in DRS although some users prefer to design their own (at least for TS experiments). The choice of the cell windows depends on the wavelength range covered and on the reaction medium: in the UV-visible-NIR region, optical quality OH-free silica are generally used (a 2 mm thickness is appropriate); this material may be soldered on quartz tubes; in the IR, materials with the largest transparency range (KBr and CsI), are the most sensitive to humidity; as far as water is present in the reaction mixture, CaF₂ and ZnSe are recommended.

For solid polycrystalline samples, the general case in heterogeneous catalysis, the choice of the method (TS or DRS) depends upon the wavelength range and the nature of the sample: (i) in the IR range, TS may be used if a thin pellet of reasonable absorbance can be obtained whereas powdered samples may be examined as such by DRS (DRIFT); (ii) in the UV-visible NIR range, DRS is exclusively used because the proportion of transmitted light is too low. A part of the NIR region may be studied by IR spectrometers up to at least 7,000 cm⁻¹, which is useful for H₂ detection and analysis of overtones and combination spectra of vibrations such as OH, NH, CH. On the other hand, UV-visible-NIR spectrometers cover the entire NIR range (up to 12,500 cm⁻¹).

Let us also recall that, because of the large light penetration depth, TS and DRS IR and UV-visible-NIR spectroscopies do not belong to surface analysis techniques except for samples with a large surface/volume ratio, i.e. when the proportion of surface species, pertaining either to the solid itself or formed upon reactant adsorption, is significant compared with bulk entities.

II.2. Diffuse reflectance spectroscopy.

The Schuster-Kubelka-Munk (SKM) model (3-5) is widely accepted and allows one to quantitatively obtain the absorption spectrum of a solid sample from diffuse reflectance measurements provided some experimental conditions be fulfilled. The reflectance of a solid comprises the specular (or regular or mirror-like) reflectance and the diffuse reflectance, whose angular distribution is independent of the incidence angle, the latter being predominant on matt surfaces. We shall only recall here the main results of SKM theory: details are available elsewhere (4). Calling R and R₀ the total reflectances of the sample and reference respectively, the detector gives the apparent absorbance:

$$A = \log(R_0/R) \quad [1]$$

which is generally not proportional to the concentration of the absorbing entity. According to the SKM approximation, the diffuse reflectance of a layer of infinite thickness R is linked to the absorption coefficient K and the diffusion coefficient S by the expression:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K(\lambda)}{S} \quad [2]$$

with $F(R)$ being the remission or SKM function. The log form is sometimes useful:

$$\log F(R) = \log K(\lambda) - \log S \quad [3]$$

The "infinite thickness" is generally obtained with a layer depth of 1 to 2 mm; however strongly diffusing powders (such as some silicas) may require up to 5 mm. Equations [2] and [3] show clearly that the remission function is proportional to K only if S is independent of λ . The variation of S with particle size is generally significant only for $\lambda < 300$ nm (e.g. in some silicas). The occurrence of specular reflectance is another difficulty often met, particularly with samples showing high K values and large particle size. It results in the "compression" of absorbance maxima. The specular contribution may be decreased significantly either by grinding the sample or diluting it in a white standard. In this case, it is recommended to take the white standard (diluent) as a reference.

In diffuse reflectance measurements, the light remitted by the sample is collected either by an *integration sphere* coated with a white standard showing a high diffuse reflectance (generally also used as a reference sample) or by an *attachment composed of hemispherical mirrors*. As reference sample, potassium bromide is often used in the IR range and polytetrafluoroethylene (PTFE) in the UV-visible-NIR; although the light losses are important in the case of the attachment, this accessory offers significant advantages: it requires much smaller quantities of sample, allows horizontal sample mounting and, above all, allows *in situ* high temperature measurements (up to 800°C). A few transmission (IR) and diffuse reflectance cells (IR and UV-visible) are commercially available. The use of optical fibers allows measurements in more severe conditions but incident light appears to suffer a strong attenuation.

III. UV-visible-NIR spectroscopy

III.1. Theoretical background

The electronic transitions are of two types and involve orbitals or levels localized either on the *same metal (M)* atom or on *two adjacent atoms* respectively (3).

The first class includes the following *metal-centered (MC)* transitions:

- $d \rightarrow d$ and $(n-1)d \rightarrow ns$ in transition elements;
- $f \rightarrow f$ and $4f \rightarrow 5d$ in rare earth elements;
- $ns \rightarrow np$ in the main groups elements.

The second class involves *charge transfer (CT)* transitions from an occupied level centered on a donor atom to a vacant one centered on an acceptor. This class includes:

- (i) *ligand-to-metal (LMCT)* and *metal-to-ligand (MLCT)* charge transfers; (ii) *metal-to-metal* charge transfers (MMCT), sometimes called *intervalence* transitions; (iii) transitions between molecular orbitals ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$) in inorganic or organic molecules or ions either free or coordinated to a metal, named *intraligand* charge transfers or *ligand-centered (LC)* in the latter case.

Transitions of the two classes appear in *molecular complexes* but most of them are also found in *non-molecular solids*. In heterogeneous catalysis, molecular complexes are used either in solution (as precursors) or fixed on supports (as catalytically active phases); those involving transition metal

ions (TMI) are the most important class. Interpretation of spectra is greatly helped by comparison with model complexes whose spectral features may be found in books (6) and reviews (3-5).

III.2. Specific experimental considerations

It is highly recommended to cover both the UV-visible (200-800 nm) and NIR (800-2500 nm) ranges because, along with the ligand vibrational fingerprints, NIR may contain a lot of low energy d-d transitions together with several f-f transitions and metal-metal charge transfers; note also that currently available spectrometers working in air are limited to $\lambda > 190$ nm.

Most DRS spectra are obtained with an integration sphere at room temperature after pretreatment of the sample in controlled atmosphere (10^{-5} to 1 atm) at various temperatures (up to 1400 K). However, it is also possible to record them near 100 K with appropriate cells. Only a few works have involved spectra recorded at high temperature with a mirror attachment (section III.5.).

III.3. Catalyst preparation

III.3.1. Control of precursor solutions.

Water is transparent in the 200-1300 nm range (and it is even possible to work up to 2500 nm when the sample thickness is limited to 0.1 mm), which favours the examination of the predominant species of the precursor in aqueous solutions. This is of primary importance as e.g. transition metal ions (TMI) may suffer hydrolysis, aquation and polymerisation reactions (7) disturbing the preparation scheme leading to the active phase; hence the use of predominance diagrams (7) is highly recommended.

III.3.2. Deposition of the precursor, drying, calcination.

Upon contact of an oxide support with a solution of the metal precursor, several reactions may occur, that disturb the expected ionic exchange: (i) partial dissolution of the support in specific pH ranges (ii) formation of neutral TMI complexes in the precursor solution through aquation processes (iii) genesis of polynuclear species upon OH or O bonding (iv) deposition-precipitation. These observations are of primary importance in selecting the TMI complexes and the conditions of interaction (pH, concentration). Nickel (8-10) and palladium (11-16) catalysts have been studied in details.

Examples: $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Pd(NH_3)_4^{2+}$ and $PdCl_4^{2-}$ are well identified complexes in solution and in the solid state. They may be electrostatically adsorbed without exchange of ligand or with ligand exchange, the support acting as a mono- or polydentate ligand (8);

Upon calcination, the ligands attached to the metal are replaced by oxygen ions and the DRS features depend on the nuclearity of metal-oxygen ensembles, which distinguishes: (i) isolated cations (e.g. M^{n+} in zeolites) (ii) metal-oxygen "clusters" at the nanometer scale $d < 10$ nm (iii) bulk oxide. The size of these ensembles is believed to govern the size of the metal particles obtained from a subsequent reduction. DRS gives a significant insight in the characterization of nanoparticles of semiconducting oxides, owing to the intervening of the quantum confinement effect or quantum size effect (17). When the particle size is lower than ca 6-8 nm, the band gap width increases and the absorption threshold is shifted towards higher energies (shorter wavelengths). This size effect was first observed by transmission on glasses and on colloidal sols (17). DRS observations on solid catalysts were reported recently (18,19); for example, according to the particle size, narrow gap semiconductors, such as PdO, are black (large size) or colored ($d < 6$ nm). The same considerations apply to sulfides (19). In the case of mixed oxides, UV-visible DRS bring information when DRX is not applicable; recent examples include ceria-silica (20), ceria-zirconia and ceria-niobia systems (21).

III.4. Active phase characterization**III.4.1. Titanium-exchanged zeolites**

DRS has been recently applied to titanium silicalite (22), a novel material whose characterization is still a challenge. In the silicalite matrix, titanium appears as Ti^{4+} ions ($3d^0$), which show only LMCT in the UV range. For isolated Ti^{4+} , the transition observed at ca 48,000 cm^{-1} (210 nm) has been ascribed to tetrahedral species symmetry and that about 42,000 cm^{-1} (240 nm) to octahedral entities. On the other hand, an infinite array of ($Ti^{4+} O^{2-}$) ions absorbs near 24,000 cm^{-1} (410 nm) in rutile or 27,000 cm^{-1} (370 nm) in anatase. For nanosized TiO_2 particles, these absorption thresholds are shifted towards shorter wavelengths. Moreover, new LMCT transitions are detected upon interaction of adsorbates (e.g. NH_3) with Ti^{4+} ions (22d).

III.4.2. Chromium catalysts

Perovskites are often used as total oxidation catalysts. In $LaCrO_3$, the environment of Cr^{3+} is still octahedral; by comparison with Cr^{3+}/Al_2O_3 and $MgCrAlO_4$, the three d-d transitions are red-shifted, which indicates greater chromium-oxygen distances (23).

III.4.3 Nickel catalysts

In octahedral symmetry, the spectrum of Ni^{2+} ($3d^8$) shows 3 spin-allowed d-d transitions in the NIR and visible ranges, generally separated from CT transitions. There is no Jahn-Teller effect. In tetrahedral symmetry, these d-d transitions are shifted towards the IR but are more intense (relaxation of the Laporte rule). In addition, spin-forbidden transitions appear, as spin-orbit coupling causes partial relaxation of the spin selection rule (3,8,9).

III.4.4. Cobalt catalysts

Cobalt appears generally as Co^{2+} ($3d^7$) or Co^{3+} ($3d^6$). In oxides and sulfides, Co^{2+} is high spin; octahedral and pseudo-octahedral species show three spin-allowed d-d transitions. In tetrahedral complexes, three transitions are also observed at lower energy and their intensity is enhanced (see section III.4.3.). Due to the occurrence of spin-orbit coupling, a detailed interpretation is somewhat difficult. Generally, it is only intended to identify the oxidation state and the symmetry of cobalt. The Co^{3+} complexes are mostly low-spin. The spectroscopic features of cobalt in CoAPO zeolites have been described recently (24,25).

III.4.5. Copper catalysts

Copper is found as Cu^0 ($3d^{10}4s^1$), Cu^+ ($3d^{10}4s^0$) or Cu^{2+} ($3d^94s^0$). In opposition with most transition metals in the zerovalent state, Cu^0 absorbs in the visible range (3d-4s transition) near 18200 cm^{-1} (550 nm) (26). While the spectrum of Cu^+ species comprises only MLCT transitions in the UV range, Cu^{2+} entities also show d-d transitions appearing either in the visible ("octahedral" Cu^{2+}) or in the NIR (tetrahedral Cu^{2+}). It must be underlined that Cu^{2+} "octahedra" are strongly distorted by Jahn-Teller effect and belong to D_{4h} symmetry. The main investigations have concerned copper catalysts supported on alumina (26,28), silica (27), thoria (29) and zeolite (30).

III.5. Characterization of adsorbed species and high temperature studies

Cyclohexadienyl entities have been evidenced through interaction of benzene with mordenites (31) whereas propene gives rise to mono- and polyenyl carbocations, considered as coke precursors (32). The basicity of alkaline earth has been characterized by pyridine adsorption (33). Among the scarce studies performed at high temperature, let us mention the kinetics of reduction of

supported chromium oxide by CO (34) and the interaction of tin dioxide with hydrogen or oxygen (35).

IV. IR spectroscopy.

Because of the very large amount of work performed, we shall here only show the tendencies and select some papers in the following areas: (i) characterization of oxides, including bulk properties, surface OH groups, surface acidity and basicity, (ii) characterization of supported metals; (iii) in situ studies (adsorbed species in reaction conditions).

IV.1. Oxides**IV.1.1. Bulk oxides**

Aluminas, silicas, titania (anatase and rutile), silica-aluminas and various zeolites have been extensively studied; numerous investigations have also concerned magnesia, zirconia as well as vanadium, chromium, zinc, niobium, molybdenum, tungsten, antimony oxides; among the multicomponent oxides used in selective oxidation, bismuth molybdates and V-P-O catalysts have received a special attention (36). Because of the strong absorption of bulk metal-oxygen bonds, the information obtained by IRS is often limited and LRS (1,2) is of great help; this is especially the case for supported transition metal oxides (TMO) such as V, Cr, Mo, Re, W; transition metal sulfides such as MoS_2 offer special difficulties because they are black (poor signal/noise ratio). Moreover, as free electrons absorb light, similar drawbacks are met in the examination of electron-rich oxides such as n-type semiconductor in reducing conditions (14). However, IRS has proven powerful for the characterization of the surface of many metal oxides (37, 38).

IV.1.2. Surface OH groups

Surface OH groups play a crucial role as acidic or basic sites or also as reactive groups involved in the functionalization of surfaces. Their vibration frequencies provide information on their coordination and on the local surface structure, e.g. the type of terminating crystallographic planes, especially for high surface area oxides (39-41). Identification of these entities may be complicated by adsorbed water molecules but a discrimination is possible by considering the deformation vibration whose frequency is much higher in the case of molecular water (1600-1650 cm^{-1} instead of 800-1100 cm^{-1}); in addition, the distinction between surface and bulk (internal) OH groups, it may be operated by using exchange with D_2O (37).

The stretching vibrations ν_{OH} of isolated OH groups lie in the 3600-3800 cm^{-1} region. The proton donor strength increases with the polarizing power of the cation and the OH coordination number; for a given oxide, the acidity of an OH group increases with its coordinance to the metal cations whereas the corresponding stretching frequency ν_{OH} decreases. The model proposed by Knözinger and Ratsanamy (40) which links the OH configurations and the ν_{OH} on alumina surfaces, may serve as a guide for studies involving other oxides.

IV.1.3. Characterization of surface acidity and basicity

Economically speaking, the turnover of the cracking catalysts is by far the most important on the catalyst market; this observation stresses the interest of a detailed understanding of acid- and base-catalyzed reactions in terms of quality (Bronsted or Lewis), strength and density. OH groups (Bronsted acid and basic sites) and coordinatively unsaturated (cus) cations (Lewis acid) and anions (O^{2-} ions, Lewis base) are often present simultaneously and their distinction has to be made at the molecular level. IR spectroscopy is a powerful method provided that appropriate probe molecules are available. The guidelines for the choice of suitable probe molecules have been summarized by Knözinger (37). For the study of acid properties, basic probe molecules may be listed according to decreasing hardness: aliphatic amines, ammonia, pyridines, nitriles, ethers, ketones and aldehydes, aromatics, alkenes, CO, alkanes, dinitrogen and dihydrogen. The characterization of aprotic (Lewis)

sites is based on interaction between an electron pair donor and a cus surface cation. Pyridine, carbon monoxide and methanol seems to be the most appropriate probes (39). In the case of protic (Bronstedt) sites, the unequivocal detection of the protonated form has been limited to hard probe molecules such as ammonia, amines and pyridines. However, they are not selective regarding the proton donor strength of surface acid groups and softer probe, which undergo only H-bonding, may provide information catalytically relevant. Such probes induce characteristic shifts of internal vibration of the probe and significant ν_{OH} shifts to lower wavenumbers occur, accompanied by a characteristic broadening and an intensity increase. The sensitivity of IRTS for determination of *acid site densities* depends on the surface/volume ratio, the thickness of the sample and the extinction coefficient of the vibrational mode considered; however these coefficients are difficult to measure with high accuracy in many cases.

Characterization of *basic sites* (39b) is more difficult than that of acid sites because adequate probe molecules are difficult to find: $CHCl_3$, CH_4 , C_2H_2 , alcohols, SO_2 and pyrrole have been proposed (37, 39b).

IV.1.4. Adsorbed species.

In the table below, we have selected some recently published references among a variety of catalysts and reactions (or reactants).

Table 1: examples of IR studies on oxide catalysts.

Catalyst	Co-Mo/ Al_2O_3	Co_3O_4 , $MgCr_2O_4$ CuO	HZSM-5	V_2O_5/TiO_2	HY zeolite	$(VO)_2P_2O_7$
Reaction or reactant	hydro treating	oxidation of propane propene, C_3 oxygenates aromatics	toluene methylation	toluene oxidation	cyclohexene conversion	n-butane oxidation
Reference	42	43	44	45	46	47

IV.2. Supported metals

IV.2.1. Characterization of the active phase

The characterization of supported metals (electronic state, coordinative unsaturation, etc.) cannot be directly carried out by IRS; it requires the use of molecular probes such as CO, NO. We shall focus here on carbon monoxide, which is the most commonly used in the case of transition metal (TM). CO is a σ donor and a π acceptor; the carbon-oxygen and metal-carbon stretching vibrations ν_{MC} and ν_{CO} are both depending on the *electronic state of the metal* and on the *coordination of the exposed atoms* (48-51). As ν_{MC} is generally masked by the support absorption, information is provided by ν_{CO} recorded upon adsorption of the probe, whose stretching wavenumber ν_{CO} in the gas phase lies at 2143 cm^{-1} ; for instance, on TM ions, the σ donor character is predominant whereas on metals, retrocoordination occurs (that is CO behaves as a π acceptor); in the first case, upon adsorption, ν_{CO} is shifted upwards, in the second one, ν_{CO} decreases. However, the quality of information obtained depends on the adsorption temperature and on the CO pressure; at first, it must be checked that the *probe* does not modify the electronic state of the *target*; in some cases, it may be performed by UV-visible DRS (51); it is recommended to work at low pressure and low temperature, but physical adsorption may pose problems at low temperature; moreover dipole coupling may lead to erroneous interpretations (49). Some well documented reviews are available as user's guide (48,49) and a lot of works have appeared concerning especially Pd, Pt, Ni, Cu, Ru, Rh.

IV.2.2. Adsorbed species.

There is a large amount of work in this area, we shall just point out that applications of *in situ* methods to transient and intermediate studies have recently appeared (52,53) and present some recent references in Table 2.

Table 2: Examples of IR studies on supported metals

catalyst	Cu/zirconia	Pt/zirconia	Pd/silica	Cu/titania, Cu/ $ZnAl_2O_4$, Cu/ SiO_2	H/Cu-ZSM 5
reaction or reactant	$CO_2 + H_2$, HCOOH	$CH_4 + CO_2$	coking by C_5H_{10}	$CO_2 + H_2$	$NO + O_2$ +propane
reference	54	55	56	57	58
catalyst	Co/silica	Ni/silica	Pd/HZSM-5	Rh	
reaction or reactant	Hydroformylation	$CO + H_2$	$CO + H_2$	$NO + CO$	
reference	59	60	61	62	

V. Conclusion

The importance of optical spectroscopies in catalysis studies is attested by the growing number of works devoted to this field. These methods bring information along all the preparation stages and also during the catalyst's life through *in situ* studies. UV-visible NIR and IR spectroscopies appear complementary; experiments are rather easy to carry out and their cost is moderate; they are also applied to many non catalytic fields with a special mention to nanostructures, colloids and badly organized materials. Emerging techniques such as Polarization Modulation IR Reflection Absorption Spectrometry (PM-IRRAS) (63) and Sum Frequency Generation (SFG) (64) are specifically sensitive to interfaces, but only applicable to single crystals, and should be devoted to model studies; however, SFG allows to record spectra as well in ultrahigh vacuum as under high pressure. Finally, progress in the examination of real catalysts is expected namely through improvements in the sensitivity of detectors, the scanning rapidity, the use of 2D analysis and the development of quantitative measurements.

References

- 1) J.R. Bartlett and R.P. Cooney, Spectroscopy of Inorganic-Based Materials, Adv. in Spectroscopy, 1987, 14, 187
- 2) I.E. Wachs, Catal. Today, 1996, 27, 437
- 3) M. Che and F. Bozon-Verduraz in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp ed.), ESR and UV-visible, (1997) vol.2, 641
- 4) F.S. Stone in *Surface Properties and Catalysis by Non Metals* (Eds: J.P. Bonnelle, B. Delmon and E.G. Derouane), Reidel, Boston, (1983) 237-272
- 5) E. Garbowski and H. Praliud in *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials* (Ed: B. Imelik et al), Plenum Press, New York, 1994, , chapter 4,
- 6) A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam, 1984
- 7) a) M. Henry, J.P. Jolivet and J. Livage, Structure and Bonding, 1992, 77, 153-206 ; b) C.F. Baes and R.E. Messmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, (1976)
- 8) M. Che, Stud. Surf. Sci. Catal., (1993) 75A, 31-68
- 9) a) D. Olivier, L. Bonneviot, F.X. Cai, M. Che, P. Gihir, M. Kermarec, C. Lepetit and B. Morin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1985, 370; b) C. Lepetit, M. Kermarec and D. Olivier, J. Mol. Catal., 1989,

- 51, 73; c) L. Bonneviot, O. Legendre, M. Kermarec, D. Olivier and M. Che, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1990, **134**, 534
- 10) R.A. Schoonheydt, D. Roodhooft and H. Leeman, *Zeolites*, 1987, **7**, 412
- 11) a) A.L. Bonivardi and M.A. Baltanas, *J. Catal.*, 1990 **126**, 243 ;b) A.L. Bonivardi and M.A. Baltanas, *Thermochimica Acta*, 1991, **191**, 63 ;c) D. Spielbauer, H. Zeilinger and H. Knözinger, *Langmuir*, 1993, **9**, 460
- 12) a) W. Zou and R.D. Gonzalez, *Catal. Letters*, 1992, **12**, 73 ; b) W. Zou and R.D. Gonzalez, *J. Catal.*, 1992, **133**, 202-219
- 13) a) A. Rakai, D. Tessier and F. Bozon-Verduraz, *New. J. Chem.*, 1992, **16**, 869; b) E.A. Sales, G. Bugli, A. Ensuque, M.J. Mendes and F. Bozon-Verduraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 491
- 14) A. Bensalem, J.C. Muller, D. Tessier and F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 3233
- 15) Z. Zhang, W.M.H. Sachtler and H. Chen, *Zeolites*, 1990, **10**, 784
- 16) a) E. Garbowski and M.V. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 1975, **72**, 1249-1252 ; b) A. Sauvage, P. Massiani, M. Briand, D. Barthomeuf and F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 3291
- 17) a) L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2555; b) M. Grätzel in *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, (Eds: N. Serpone and E. Pelizzetti), Wiley, New York, 1989, 123
- 18) A. Rakai, A. Bensalem, J.C. Muller, D. Tessier and F. Bozon-Verduraz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993, **75B**, 1875
- 19) M. Wark, G. Schulz-Eckloff, N.I. Jaeger and A. Zukal, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, **69**, 189
- 20) A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar and G. Bugli, *Appl. Catal.*, 1995, **121**, 81
- 21) R. Brayner, D. Ciuparu, F. Fievet-Vincent, G.M. Cruz and F. Bozon-Verduraz, 3rd International Symposium on group Five elements, Rio de Janeiro, March 1999, to appear in *Catalysis Today*.
- 22) a) A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti and M. Padovan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **69**, 251; b) F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofantini and G. Petrini, *Catal. Letters*, 1992, **16**, 109;c) X. Liu, K.K. Iu and J.K. Thomas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1861
- d) S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini and G. Vlaic, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4125.
- 23) B. De Collongue, E. Garbowski and M. Primet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 2493
- 24) R.A. Schoonheydt, R. De Vos, J. Pelgrims and H. Leeman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, **49A**, 559
- 25) B. Kraushaar-Czarnetzki, W.G.M. Hoogerworst, R.R. Adrea, A. Emeis and W.J. Store, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **69**, 231
- 26) M.C. Marion, E. Garbowski and M. Primet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**, 3027-3032
- 27) H. Kobayashi, N. Tazekawa, M. Shimokawabe and K. Takahashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1983, **16**, 697
- 28) J.F. Freeman, R.M. Friedman and F.W. Lytle, *J. Catal.*, 1978, **55**, 10
- 29) A. Aboukais, R. Bechara, C.F. Aissi, J.P. Bonnelle, A. Ouqoor, M. Loukah, G. Coudurier and J.C. Védrine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 2545
- 30) R.A. Schoonheydt, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, **35**, 129
- 31) C. Naccache, C.F. Ren and G. Coudurier, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, **49A**, 661
- 32) H. Förster, I. Kiricsi and J. Seebode, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, **37**, 435
- 33) A. Zecchina and F.S. Stone, *J. Catal.*, 1986, **101**, 227
- 34) A. Bensalem, B.M. Weckhuysen and R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2824.

- 35) D. Amalric, PhD Thesis, Paris (1999)
- 36) G. Mestl and H. Knözinger, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp ed.) 1996 **2**, 539.
- 37) H. Knözinger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp ed.) (1996) **2**, 707
- 38) G. Busca, *Catal. Today*, 1996, **27**, 323
- 39) a) J.H. Lercher, C. Grründling and G. Eder-Mirth, *Catal. Today*, 1996, **27** 353; b) J.C. Lavalley, *ibid*, 377; c) A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto and F. Geobaldo, *ibid*, 403. d) C. Morterra and G. Magnaca, *ibid*, 497.
- 40) H. Knözinger and Ratnasamy, *Catal. Today*, 1996, **27**, 497
- 41) A.Y. Tsyganenko and P. Mardilovitch, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1996, **92**, 4843
- 42) S.F. Parker, A. Amorelli, Y.D. Amos, C. Hughes, N. Pottier and J.R. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1995, **91**, 524
- 43) G. Busca, M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis and R.J. Willey, *Catal. Today*, 1997, **33**, 239
- 44) G. Mirh and J.H. Lercher, *J. Catal.*, 1991, **132**, 244
- 45) J. Jonson, B. Rebensdorf, R. Larsson and S.L.T. Andersson, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1988, **84**, 3457
- 46) J.F. Joly, N. Zanier-Szydowski, S. Colin, F. Raatz, J. Saussey and J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 1991, **9**, 31
- 47) A. Satsushi, Y. Tanaka, T. Hattori, and Y. Murakami, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **121/122**, 496
- 48) N. Sheppard and T.T. Nguyen, *Advances in IR and Raman Spectroscopy*, 1978, **5**, 67
- 49) P. Hollins, *Surface Science Reports*, 1992, **16**, 51
- 50) C. Binet, A. Jari and J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, 1989, **86**, 451
- 51) D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 1992, **88**, 741
- 52) J. Kritzenberger and A. Wokaun, *J. Mol. Catal. A*, 1997, **118**, 235;
- 53) S.S.C. Chuang, M.A. Brundage, M.W. Balakos and G. Srinivas, *Appl. Spectroscopy*, 1995, **49**, 1151
- 54) E.E. Orтели, J.M. Weigel and A. Wokaun, *Catal. Letters*, 1998, **54**, 41
- 55) a) M.C.J. Bradford and M.A. Vannice, *J. Catal.* 1998, **173**, 157; b) K. Seshan, J.H. Bitter and J.A. Lercher, *Surf. Stud. Sci. Catal.*, 1998, **113**, 187
- 56) P. Marécot, A. Akhachane, C. Micheaud and J. Barbier, *Appl. Catal. A*, 1998, **169**, 189
- 57) a) N. Naozumí, T. Tagawa and G. Shigeo, *Appl. Catal. A*, 1998, **166**, 321-26; b) F. Le Peltier, P. Chaumette, J. Saussey, M. Bettahar and J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, 1998, **132**, 91
- 58) F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley and G. Mabilon, *Catal. Today*, 1996, **29**, 93
- 59) K. Takeuchi, T. Hanaoka, T. Matsuzaki, Y. Sugi, S. Ogasawara, Y. Abe, and T. Misono, *Catal. Today*, 1994, **2**, 423
- 60) M. Agnelli, H.M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G.A. Martin and C. Mirodatos, *J. Catal.*, 1998, **175**, 117
- 61) S.K. Ihm, J.K. Jeon and D.K. Lee, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **105B**, 91
- 62) a) G. Srinivas, S.S.C. Chuang and S. Debnath, *J. Catal.* 1994, **148**, 748; b) A.M. Efstathiou, T. Chafik, D. Bianchi and C.O. Bennett, *J. Catal.*, 1994, **148**, 224
- 63) G.A. Beitel, C.P.M. de Groot, H. Oosterbeek and J.H. Wilson, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4035
- 64) G.A. Somorjai and G. Rupprechter, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1623.

Difusão em Catalisadores Porosos

Célio L. Cavalcante Jr.

GPSA - Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará

RESUMO

Para o projeto apropriado de qualquer processo de reação envolvendo sólidos porosos, é fundamental conhecer, além dos dados da reação propriamente dita, as resistências à transferência de massa envolvidas no processo global, desde a transferência de massa na fase fluida externa até a difusão nas regiões macro e microporosas do catalisador. Este trabalho apresenta os principais conceitos envolvidos com o estudo da cinética da adsorção em uma partícula de catalisador, bem como alguns métodos experimentais utilizados para determinação de parâmetros difusivos em catalisadores porosos.

ABSTRACT

For the appropriate design of catalytic reaction processes, using porous catalysts, it is important to analyse, besides the reaction itself, the mass transfer resistances involved, from the fluid phase resistance to the diffusion properties in the macro and micropore regions of the catalyst. This paper presents some fundamentals of the adsorption kinetics within a catalyst particle, as well as some experimental methods that have been employed for diffusion parameters estimates in porous catalysts.

INTRODUÇÃO

A cinética da adsorção de um sorbato, em um catalisador sólido poroso, pode ser estudada, considerando um conjunto de resistências à transferência de massa em série, conforme ilustrado na Figura 1: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão intercrystalina (macroporos), resistência à difusão intracrystalina (microporos). É também possível imaginar a possibilidade de uma resistência ao redor dos próprios cristais microporosos, normalmente referida como "barreira de superfície" (Kärger et al., 1986).

A resistência à transferência de massa através do filme líquido externo dependerá das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve a partícula do catalisador. Na região do macroporo, o sorbato pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo "Poiseuille". Normalmente em sistemas em fase líquida, a difusão molecular domina o processo difusivo, enquanto, para sistemas em fase gasosa, a difusão de Knudsen e a difusão na superfície são geralmente mais importantes. Finalmente, para catalisadores microporosos, a resistência à difusão nos microporos é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma usualmente associada aos diversos zeólitos. Na região intracrystalina, as diferentes interações moleculares entre os vários sorbatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta região, os efeitos estéricos e interações

de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes e a difusão de Knudsen já não é mais tão relevante.

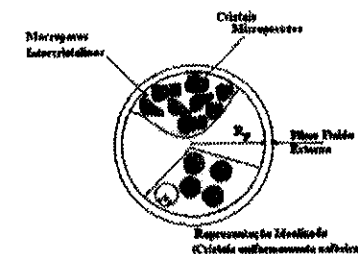


Figura 1: Resistências à transferência de massa em uma partícula de catalisador poroso (macro- e micro-poros)

Este trabalho apresenta o comportamento difusional e seus mecanismos ao longo do percurso difusivo do fluido à microporidade intracrystalina, bem como uma descrição sucinta dos principais métodos experimentais utilizados no laboratório do GPSA/DEQ/UFC para determinação de difusividades no interior de poros de catalisadores. Apresentam-se ainda, de modo sumário, os modelos matemáticos mais usualmente empregados para estimar os parâmetros difusivos com os resultados experimentais obtidos.

FORÇA MOTRIZ PARA DIFUSÃO

Uma primeira definição para o fluxo difusivo em um sistema de adsorção pode ser dada a partir da 1ª Lei de Fick:

$$J = -D \frac{\partial q}{\partial z} \quad (1)$$

onde D é a difusividade e q é a concentração na fase adsorvida.

Entretanto, o fluxo difusivo é apenas a manifestação macroscópica da tendência de um sistema ir em direção ao equilíbrio e a verdadeira força motriz de qualquer processo difusivo é o gradiente de potencial químico ($\Delta\mu$) das espécies adsorvidas, e não exclusivamente o gradiente de concentração intracrystalino. Esta distinção normalmente não é importante em sistemas diluídos, onde o comportamento termodinâmico é aproximadamente ideal, porém, torna-se relevante a altos níveis de concentração. Assim, podemos escrever para um fluxo difusivo de um componente A em uma direção z qualquer:

$$f u_A = - \frac{\partial \mu_A}{\partial z} \quad (2)$$

onde u_A é a velocidade do componente A e f o coeficiente de fricção contrário ao fluxo de A.

Para o fluxo de um gás A, supondo gás ideal:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_A \quad (3)$$

$$e \quad J_A = u_A q_A \quad (4)$$

Utilizando as equações 2-4, obtém-se:

$$J_A = - \left(\frac{RT}{f} \right) \left(\frac{d \ln p_A}{d \ln q_A} \right) \frac{dq_A}{dz} \quad (5)$$

Finalmente, comparando a expressão 5 com a expressão da 1ª Lei de Fick para o componente A (eq. 1), conclui-se que:

$$D_A = - \left(\frac{RT}{f} \right) \left(\frac{d \ln p_A}{d \ln q_A} \right) \quad (6)$$

Observa-se que a equação 6 define a difusividade efetiva D_A como sendo constituída de dois conjuntos de propriedades. O primeiro $(-RT/f)$ representa o efeito cinético intrínseco do sistema, ao qual damos o nome de difusividade intrínseca (D_o) dado pela propriedade f , enquanto o segundo $(d \ln p_A / d \ln q_A)$ representa a própria isoterma de equilíbrio do sistema, configurando um efeito termodinâmico na cinética da difusão. Assim, podemos escrever para a difusividade efetiva de qualquer sistema:

$$D_A = -D_{oA} \left(\frac{d \ln p_A}{d \ln q_A} \right) \quad (7)$$

Se a relação de equilíbrio é linear ($p_A \propto q_A$), portanto, $(d \ln p_A / d \ln q_A) = 1.0$ e as difusividades efetivas (D) e intrínsecas (D_o) tornam-se idênticas. O equilíbrio linear é uma aproximação razoável em sistemas diluídos nos quais se pode esperar interações negligenciáveis entre as moléculas que se difundem, levando a uma difusividade independente da concentração. Portanto, a difusividade pode ser considerada independente da concentração somente para sistemas com equilíbrio linear. Em termos gerais, a difusividade efetiva (D) depende da concentração.

Como o processo difusivo é um processo ativado pela temperatura, a dependência da difusividade corrigida com a temperatura segue a expressão de Arrhenius:

$$D_o = D_{\infty} \exp(-E/RT) \quad (8)$$

onde E é a energia de ativação para a difusão entre sítios adjacentes. Para zeólitos e peneiras moleculares, a energia de ativação mostra uma correlação bem definida com o diâmetro da molécula e o tamanho do microporo (Ruthven, 1988).

RESISTÊNCIA À TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME FLUIDO AO REDOR DA PARTÍCULA

A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo à partícula do catalisador dependerá naturalmente das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve a partícula do catalisador. Na prática, para a maioria dos sistemas reais, as resistências à transferência de massa nos poros é muito mais significativa que a resistência externa à partícula, e, portanto, pode ser desprezada (Ruthven et al., 1994).

A resistência de filme é geralmente correlacionada através do coeficiente de transferência de massa k_f na forma da equação 9:

$$\frac{dq}{dt} = k_f a (c - c^*) \quad (9)$$

onde q é a concentração média na fase adsorvida, c é a concentração no fluido e c^* é a concentração de equilíbrio com q . Existem diversas correlações experimentais disponíveis na literatura, entre as quais a de Wakao e Funazkri (1978) pode ser utilizada na maioria dos casos de interesse, apresentando consistência com um amplo levantamento de dados experimentais. A equação 10 é válida para sistemas de gases e líquidos com $3 < Re < 10^4$:

$$Sh = \frac{k_f d}{D_m} = 2,0 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (10)$$

onde d é o diâmetro da partícula, D_m é a difusividade molecular, Sc é o número de Schmidt e Re é o número de Reynolds.

É fácil checar a importância relativa da resistência de filme, pois no limite de fluido estagnado ($v \approx 0$, logo $Re \approx 0$), o número de Sherwood tende para 2, logo:

$$k_f = 2 \frac{D_m}{d} \quad (11)$$

É óbvio que se a resistência à transferência de massa no filme externo for desprezível na condição de fluido estagnado, será mais desprezível ainda em condições reais de operação.

DIFUSÃO NOS MACROPOROS

Na região dos macroporos, o sorbato pode difundir por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo "Poiseuille".

Em poros muito grandes, as moléculas se difundem como se não houvesse paredes de poros, ou seja, o efeito cinético é dado apenas pelas colisões entre as moléculas do gás. Uma ilustração gráfica da difusão molecular em um macroporo está mostrada na Figura 2a.

Deve ser feita, no entanto, uma correção nos valores empregados para a difusividade calculada pelas fórmulas das difusividades em sistemas abertos, utilizando o fator de tortuosidade (τ_p), definido como:

$$\tau_p = \frac{\text{distância real percorrida no interior do poro}}{\text{diâmetro da partícula}} \quad (12)$$

Assim, a difusividade efetiva no poro pode ser calculada como:

$$D_e = \frac{D_m}{\tau_p} \quad (13)$$

onde τ_p representa a porosidade da partícula e D_m é a difusividade molecular. Valores usuais para a tortuosidade em catalisadores macroporosos situam-se entre 2 e 6 (Ruthven, 1984). Esta faixa é normalmente usada para checar se a predominância do processo difusivo em um dado sistema está na difusão molecular nos macroporos.

A difusão de Knudsen é predominante quando colisões com paredes são mais frequentes que colisões com outras moléculas, assim a resistência ao transporte dá-se, principalmente, devido às colisões com paredes (ver Figura 2b). A equação 14 permite estimar o valor do coeficiente de difusão para sistemas em região de difusão de Knudsen. Pode ser observado que, para gases, D_k independe da pressão e tem uma dependência mais tênue com a temperatura, se comparado à difusão molecular.

$$D_k = 9700 r \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (14)$$

onde r é o raio médio do poro, em cm. É comum situações nas quais ambos mecanismos (difusão molecular e difusão de Knudsen) são significantes. Nestes casos, um sistema de resistências em série pode ser aplicado para encontrar uma difusividade global equivalente, na forma:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (15)$$

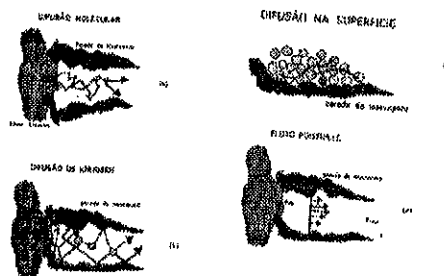


Figura 2: Mecanismos da Difusão no Macroporo: (a) Difusão Molecular; (b) Difusão de Knudsen; (c) Difusão na Superfície; (d) Fluxo Poiseuille (Ruthven, 1996)

A difusão na superfície é o transporte de moléculas através da camada adsorvida na superfície dos macroporos. A Figura 2c ilustra este fenômeno. Para sistemas gasosos, é possível uma grande contribuição da difusão na superfície para o fluxo global, uma vez que, embora a mobilidade na fase adsorvida seja menor, a concentração é muito maior na fase adsorvida que no gás.

Quando, em poros muito grandes, houver gradiente de pressão ao longo dos poros, poderá ocorrer um fluxo laminar significativo contribuindo para o fluxo difusivo global, denominado fluxo Poiseuille (ver Figura 2d). O valor do coeficiente de difusão correspondente a este fluxo é dado pela Eq. 16:

$$D = \frac{Pr^2}{8\mu} \quad (16)$$

onde r é o raio do poro.

Kärger e Ruthven (1992) mostram que, para a difusão de ar à temperatura ambiente e pressão atmosférica, esta contribuição ao fluxo total só se torna significativa para poros acima de 2000Å de diâmetro. Já para pressões da ordem de 10 atm, a contribuição de Poiseuille ao fluxo total já é significativa mesmo para poros de somente 200Å de diâmetro.

DIFUSÃO NO MICROPORO

Para catalisadores microporosos, a resistência à difusão nos microporos é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma usualmente associada aos diversos zeólitos. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários sorbatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta região, os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes e a difusão de Knudsen já não é mais tão relevante. As

moléculas movimentam-se em "pulos" de sítio a sítio em um processo ativado, sendo, portanto, tal fenômeno fortemente dependente da temperatura e da concentração do sorbato.

A difusão nos microporos pode ser caracterizada por um modelo "fickiano", relacionando o fluxo (J) com um gradiente de concentração (q) na fase adsorvida, ao longo de uma coordenada de distância X , conforme a equação 1. Diversos métodos de determinação de coeficientes de difusão em sólidos microporosos empregam o modelo de Fick para modelagem das condições experimentais e derivação de um valor estimado para D_c , conforme será visto na seção a seguir.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Vários métodos experimentais para determinação de difusividades em sistemas microporosos têm sido propostos. Kärger e Ruthven (1992) e Post (1991) apresentam uma análise detalhada de cada método, suas vantagens e desvantagens.

A medida da difusividade normalmente envolve a aplicação de um diferencial de concentração como força motriz do processo difusivo. Alguns métodos mais recentes e sofisticados podem medir a difusividade em condições de equilíbrio termodinâmico e envolvem a aplicação de técnicas em escala molecular, tais como NMR (ressonância nuclear magnética), espalhamento de neutrons, traçadores radioativos, etc. Porém, neste trabalho, concentraremos nossa atenção sobre os métodos envolvendo diferenciais de concentração.

Método do Banho Finito

O método do Banho Finito (Figura 3) consiste simplesmente em contactar o catalisador pré-condicionado com uma solução de concentração inicial conhecida do sorbato em um solvente inerte.

A variação da concentração do sorbato ao longo do tempo, com um modelo adequado para a difusão, permite estimar a difusividade do sorbato nos poros do catalisador. Para um sistema com partículas esféricas, temperatura constante e difusividade constante, a taxa de adsorção m_t/m_∞ pode ser expressa em função do tempo como (Ruthven, 1984):

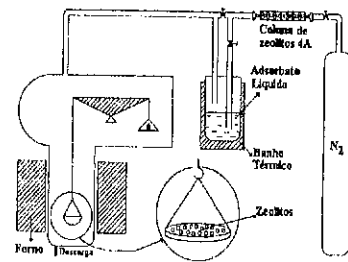


Figura 5: Esquema Experimental do Método Gravimétrico

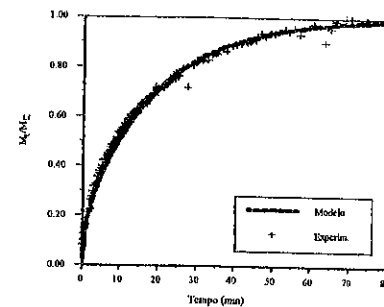


Figura 6: Resultados Experimentais e Modelo de Fick para a Adsorção de Ciclo-hexano em Silicalita a 120°C pelo Método Gravimétrico (Cavalcante Jr. e Ruthven, 1995)

O valor do coeficiente de difusão pode ser determinado igualando as curvas de "uptake" experimentais (m_t/m_∞) com a solução transiente apropriada da equação da difusão (2ª Lei de Fick). Nos sistemas reais, a interpretação das curvas transientes pode ser muito complicada. No caso ideal, porém, os efeitos da transferência de calor podem ser minimizados pelo uso de partículas catalisadores suficientemente grandes e o efeito das não linearidades pode ser eliminado mantendo uma variação de concentração diferencial pequena. O tamanho das amostras é tipicamente da ordem de 10 a 30 mg, ou menor.

Em qualquer estudo experimental, é desejável confirmar diretamente a dominância da resistência intracristalina, variando a configuração da amostra do catalisador e o tamanho dos cristais, como também é necessário confirmar a linearidade do sistema variando o tamanho do intervalo na mudança de concentração.

Para representar fisicamente o sistema, o caso mais simples a ser considerado é o de uma única partícula de catalisador, esférica e isotrópica de raio r , ou um conjunto de partículas esféricas do mesmo tamanho, expostas a uma mudança súbita na concentração do sorbato ou pressão na superfície externa da partícula no tempo zero. A transferência de calor, relativa à adsorção, é considerada suficientemente rápida de forma que os gradientes de temperatura são considerados normalmente desprezíveis.

O transporte pode ser descrito pela equação da difusão (2ª Lei de Fick), escrita em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (19)$$

Se a curva de "uptake" é medida a partir de pequenas mudanças diferenciais na concentração da fase adsorvida e/ou os estudos são restritos ao regime de Henry ($D = D_0$), a difusividade pode ser considerada constante. Logo, a solução da equação 19 é dada pela expressão (Crank, 1975):

$$\frac{q(t) - q_0}{q_\infty - q_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) \quad (20)$$

onde $q(t)$ é a concentração média do sorbato através do cristal zeolítico como uma função do tempo; $m_t/m_\infty = \gamma$ é a fração de aproximação ao equilíbrio. A representação gráfica da equação 20 é mostrada na figura 6, para uma corrida experimental da cinética de adsorção de ciclohexano em silicalita a 120°C, mostrando a boa adequação do modelo aos dados experimentais.

Método da Coluna de Comprimento Zero (ZLC)

O método ZLC para medida de difusão foi introduzido há alguns anos por Eic e Ruthven (1988a,b). Suas principais vantagens são o uso de quantidades ainda menores de catalisador (1-2mg) e o fluxo relativamente alto de inerte através do sistema, minimizando, portanto, a probabilidade de interferência de efeitos externos de transferência de calor e massa.

O método consiste em equilibrar uma amostra do catalisador, a uma dada temperatura, com um fluxo do sorbato a ser estudado, em baixa concentração em uma corrente contínua de gás inerte. Em um certo instante $t=0$, o fluxo através do sistema é invertido para uma corrente de gás inerte pura e a queda da concentração do sorbato no gás ao longo do tempo é acompanhada. Normalmente, acompanha-se esta queda de concentração através de cromatógrafos a gás ou espectrômetros de massa. Este método tem sido usado para estudar diversos sistemas, tanto em fase gasosa (Eic e Ruthven, 1988a,b, 1989; Ruthven et al., 1991; Voogd et al., 1991; Cavalcante Jr. et al., 1995; Campos, 1997), como em fase líquida (Ruthven e Stapleton, 1993), com resultados aparentemente bastante confiáveis. Um diagrama esquemático do sistema experimental está mostrado na Figura 7.

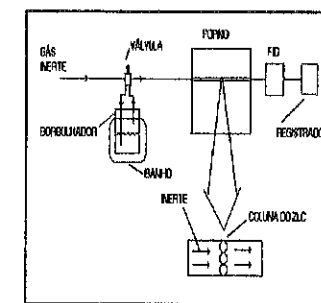


Figura 7: Diagrama Esquemático do Método ZLC para Medidas de Difusão

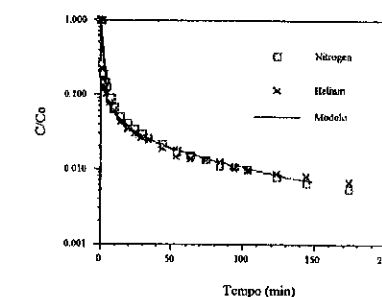


Figura 8: Modelo Teórico da Difusão em ZLC e Resultados Experimentais da difusão de n-dodecano em Peneira Molecular Eriolita a 150°C (Cavalcante Jr. et al., 1995).

Para análise das curvas de desorção, utiliza-se o modelo proposto por Eic e Ruthven (1988a). Novamente, considerando-se um modelo puramente difusivo (Eq. 19), para partículas esféricas e isotérmico, com equilíbrio linear e resistência de filme desprezível, a equação da variação da concentração com o tempo será dada por (Crank, 1975):

$$\frac{C}{C_n} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\exp(-\beta_n^2 D_c t / r_p^2)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \right] \quad (21)$$

onde:

$$L = \frac{1}{3} \frac{F_p}{V_c} \frac{r_c^2}{K D_c} \quad \text{e} \quad \beta_n \cdot \cot \beta_n + L = 1 \quad (22a,b)$$

Resultados experimentais ajustados conforme o modelo acima para difusão de n-dodecano em erionita a 150°C são mostrados na Figura 8. Normalmente, realizam-se testes com amostras de tamanho diferente de partículas e com diferentes gases inertes, para assegurar qual fenômeno difusivo predominante está sendo medido.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA DIFUSÃO DE XILENOS EM PENEIRAS MOLECULARES

Reportamos a seguir alguns resultados experimentais obtidos em nosso grupo para a difusão de xilenos em peneiras moleculares tipo Y comercial.

Corridas experimentais utilizando, o método gravimétrico, para a adsorção de p-xileno e o-xileno em pellets de zeólito Y comercial a 150 e 180°C estão mostradas nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Observa-se a seletividade cinética do catalisador em relação ao p-xileno, que se difunde mais rápido em ambas as temperaturas.

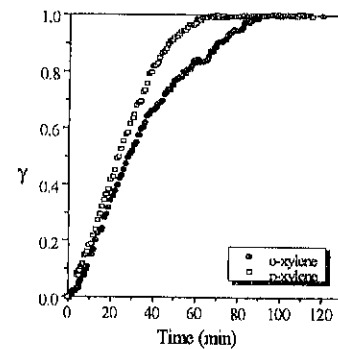


Figura 9: Curvas Cinéticas da Adsorção de o-xileno e p-xileno em pellets de Zeólito Y comercial a 150°C. (Cavalcante Jr. et al., 1997)

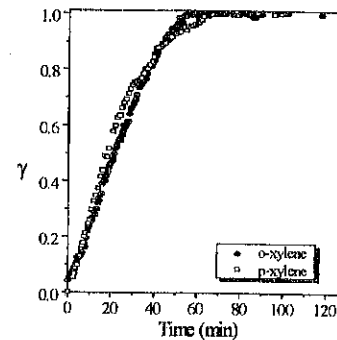


Figura 10: Curvas Cinéticas da Adsorção de o-xileno e p-xileno em pellets de Zeólito Y comercial a 180°C. (Cavalcante Jr. et al. 1997)

A aplicação de um modelo para difusão no macroporo demonstra que, nesta faixa de temperaturas, a resistência à transferência de massa predominante é a difusão nos macroporos (Cavalcante Jr. et al., 1997). Valores de tortuosidade macroporosa foram então estimados entre 2,0 e 6,8, típicos de catalisadores zeolíticos pelletizados, e estão mostrados na Tabela 1. Observa-se que, na média, o fator de tortuosidade do catalisador foi de 4,0. Como os experimentos foram em temperaturas diferentes, e o fator de tortuosidade, embora possua um significado físico, é obtido através de ajustes de modelos, a diferença é aceitável, uma vez que os mecanismos de transferência de massa podem ter importâncias relativas diferentes entre as duas temperaturas.

Tabela 1: Resultados Experimentais para Adsorção de o-xileno e p-xileno em Pellets de Zeólito Y comercial a 150 e 180°C pelo Método Gravimétrico (Cavalcante Jr. et al., 1997)

Sorbato	Temp. (°C)	D_m (cm ² /s)	D_e (cm ² /s)	τ_p
o-xileno	150	0,120	0,03	4,0
	180	0,136	0,044	3,1
p-xileno	150	0,120	0,063	1,9
	180	0,136	0,02	6,8
τ_p médio				≈ 4,0

O Método ZLC foi também utilizado para medir as difusividades de p-xileno em pellets de zeólito Y comercial na faixa de 150-210°C (Guimarães et al., 1996). Este método, tradicionalmente aplicado para medir difusividades em cristais de zeólitos, mais recentemente começou a ser aplicado para medidas em materiais pelletizados. Os resultados encontrados mostraram consistência com os dados anteriormente obtidos pelo método gravimétrico, comprovando a resistência predominante do processo difusivo como sendo nos macroporos. As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados experimentais e curvas de simulação para duas condições avaliadas. Os valores de tortuosidade macroporosa obtidos pelo ZLC estiveram na faixa de 1.2 a 4.0 e estão apresentados na Tabela 2. Adicionalmente, experimentos utilizando Hélio e Nitrogênio como gás inerte, confirmaram a predominância da difusividade macroporosa no processo com *pellet* a 150°C (Guimarães et al., 1998).

Tabela 2: Parâmetros Estimados para Corrida ZLC de p-xileno em pellets de zeólito Y a 150°C (Guimarães et al., 1998).

Gás de Arraste	Vazão de Purga (ml/min)	D_m (cm ² /s)	$\epsilon_p D_p$ (cm ² /s)	τ_p
Nitrogênio	34	0.156	0.079	2.0
Nitrogênio	68	0.156	0.131	1.2
Nitrogênio	102	0.156	0.189	0.8
Hélio	34	0.474	0.114	4.1
Hélio	102	0.474	0.317	1.5
τ_p médio				≈ 2.0

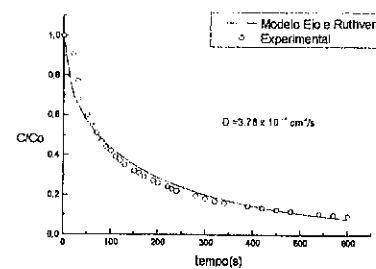


Figura 11: Estimação de Parâmetros p-xileno em pellets de zeólitos Y, 150°C, N₂ 68 ml/min (Guimarães et al., 1998)

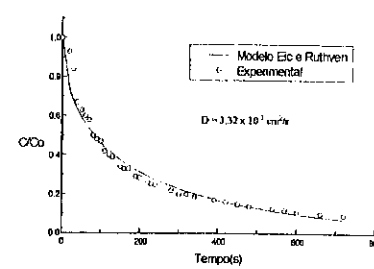


Figura 12: Estimação de Parâmetros p-xileno em pellets de zeólitos Y, 150°C, He 34 ml/min (Guimarães et al., 1998)

COMENTÁRIOS FINAIS

Procuramos apresentar neste trabalho uma introdução aos conceitos fundamentais relacionados com a transferência de massa em partículas porosas de catalisador, ilustrando-os com os métodos experimentais mais comuns para a determinação dos parâmetros cinéticos em laboratório. Alguns resultados experimentais obtidos pelo nosso grupo foram apresentados e comentados.

Deve ser aqui ressaltado que, embora tenhamos classificado-o de vários modos ao longo do texto (difusão molecular e Knudsen no macroporo, difusão no microporo, resistência de filme), o transporte de massa ao longo de uma partícula porosa de catalisador, em sistemas reais, será sempre uma combinação destes diversos mecanismos. Deve o pesquisador, ou engenheiro responsável pelo projeto de uma unidade real, compreendê-los, caracterizá-los e avaliá-los de modo a minimizar as complicações de modelagem do sistema real, sem perder a precisão necessária e/ou adequada às suas necessidades.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Sociedade Brasileira de Catálise (SBCAT) a oportunidade de apresentar este trabalho no X Congresso Brasileiro de Catálise e a todos os alunos e pesquisadores que colaboraram com os trabalhos do GPSA (Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção) ao longo dos últimos anos, bem como às instituições que vêm apoiando de modo sistemático as atividades do grupo (CNPq, PET/CAPES, COPENE, PETROBRAS, BNB, CARAIBA METAIS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Campos, D. S., "Adsorption and Diffusion Characterizations of Pillared Clays and Silicate Molecular Sieves", M.Sc. Thesis, University of New Brunswick, (1997)
- Cavalcante Jr., C.L. e Ruthven, D.M., "Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. II. Kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 185-191 (1995).
- Cavalcante Jr., C.L., Eic, M., Ruthven, D.M. e Ocelli, M.L., "Diffusion of n-paraffins in Offretite-Erionite Type Zeolites", *Zeolites*, 15, 293-307 (1995).
- Cavalcante Jr., C.L., Lima, V.E., Souza, I.G. e Alsina, O.L.S., "Sorption Kinetics of Aromatics in Y Zeolite Pellets, using the Gravimetric Method", *Braz. J. of Chem. Eng.*, 14, 03, 191-197 (1997).
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Press, London (1975).
- Eic, M. e Ruthven, D.M., *Zeolites*, 8, 40 (1988a).
- Eic, M. e Ruthven, D.M., *Zeolites*, 8, 472 (1988b).
- Eic, M. e Ruthven, D.M., in *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Jacobs, P.A. and van Santen, R.A. (eds.); Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1989).
- Gabai, B., Santos, N.A.A., Azevêdo, D.C.S., Brandani, S. e Cavalcante JR., C.L., "Removal of Copper Electrolyte Contaminants by Adsorption", *Braz. J. of Chem. Eng.*, 14, 03, 199-208 (1997).
- Guimarães, A.M., Biscaino JR., E.C. e Cavalcante JR., C.L., "Difusão de para-xileno em pellets cilíndricos de zeólita Y pelo método ZLC", *Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Uberlândia, MG (1996)
- Guimarães, A.M., Biscaino JR., E.C. e Cavalcante JR., C.L., "Diffusion of p-Xylene in Y Zeolite Pellets", submetido para *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1998)
- Kärger, J. e Ruthven, D.M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley and Sons, NY (1992).
- Kärger, J., Bülow, M., Millward, G.R. e Thomas, J.M., *Zeolites*, 6, 146 (1986).
- Post, M.F.M., in: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Janson, J.C. (eds.), Elsevier, Amsterdam 392 (1991).
- Ruthven, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- Ruthven, D.M., *Zeolites as Selective Adsorbents*, *Chem. Eng. Progress*, 42 (1988)
- Ruthven, D.M. e Stapleton, P., *Chem. Eng. Sci.*, 48, 1, 89 (1993)
- Ruthven, D.M., Eic, M. e Richard, E., *Zeolites*, 11, 647 (1991).
- Ruthven, D.M., Farooq, S. e Knaebel, K.S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, (1994)
- Ruthven, D.M., *Notas do Curso "Adsorption: Theory and Practice"*, I Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Fortaleza, CE (1996)
- Voogd, P., van Bekkum, H., Shavit, D. e Kouwenhoven, H.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 8, 5575 (1991).
- Wakao, N. E Funazkri, T., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1375 (1978)



10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE
22 a 24 de setembro de 1999
Salvador – BA

ÍNDICE

• ABDEL-RHEIM, Mona Andrade.....	V.2- 001
• ABRAS, Anuar	V.1- 073
• AFONSO, Júlio Carlos	V.2- 001
• AGUIAR, Alcino P.	V.3- 098
• AGUIAR, Mônica R. M. P.....	V.3- 098
• ALDEIA, Wagner	V.3- 281
• ALENCAR, F. L.	V.2- 417
• ALMEIDA, Marlon B. B. de	V.3- 321
• ALVAREZ, Ana M.	V.2- 332
• ALVES, M. C. M.	V.1- 314
• ALVES, Oswaldo Luiz	V.2- 123
• ALVES, Péricles S.	V.1- 105
• ALZATE, Javier Fontalvo	V.2- 131
• AMARAL, Marcelo Cardoso	V.3- 379
• AMORIM, Hélio Salim de	V.2- 316
• AMORIM, Richard Faraco	V.2- 506
• ANDRADE, Heloysa Martins Carvalho.....	V.1- 234, 360 - V.2- 293 - V.3- 370, 382
• ÁNDRES, Enrique Sastre de	V.1- 329 - V.3- 052
• ANTUNES, Octavio A. C.	V.2 - 254, 417, 423
• ANTUNES, Paula	V.1- 353
• ANUNZIATA, Oscar A.	V.3- 348, 351
• APESTEGUÍA, Carlos R.	V.1- 137, 161
• APPEL, Lucia G.	V.1- 374, 395 - V.2- 052, 060
• ARANDA, Donato A. G.	V.1- 105 - V.2- 044, 201, 254 - V.3- 346
• ARAUJO, Antonio S.	V.3- 200, 377
• ARAUJO, E. C. C.	V.2- 270
• ARAÚJO, Genira Carneiro de	V.2- 083
• ARAUJO, Lucia R. Raddi de	V.2- 170
• ARESTA, Michele	V.3- 410
• ARSENIO, E. B. B.	V.2- 254
• ASSAF, Elisabete Moreira	V.3- 273
• ASSAF, José Mansur	V.2- 222 - V.3- 273
• AUER, Emmanuel	V.3- 420
• AUGUSTI, Rodinei	V.2- 468 - V.3- 260
• BAIBICH I. M.	V.3- 297
• BALBINOT, Leoberto	V.2- 490
• BALDANZA, Maria Auxiliadora S.	V.1- 057 - V.2- 360
• BARBOSA, Mário Nilo Mendes.....	V.1- 169 - V.2- 099
• BARREIRA, Mardonny Nazareno	V.2- 293
• BARROS, Maria Angélica S. D.	V.3- 361
• BARROS, Ricardo da Silva	V.3- 344
• BASALDELLA, E. I.	V.3- 090
• BASILE, Leandro	V.2- 332
• BASTOS, Luiz Claudio Antunes	V.2- 324



• BASTOS, M. L.	V.2- 417
• BATISTA, Marcelo S.	V.1- 374
• BATISTA, Nougá C.	V.3- 376
• BELELLI, Patrícia G.	V.1- 250
• BELTRAMONE, Andrea R.	V.3- 351
• BENEDITO, Everton de Siqueira	V.2- 037
• BENGÓA, J. F.	V.3- 090
• BENTES JR., Ayr Manoel Portinho	V.3- 290
• BENVENUTO, Edgardo R.	V.1- 161
• BERGER, Alessandro	V.2- 435
• BERGERET, Gérard	V.2- 368
• BERNARDO-GUSMÃO, Katia	V.2- 430
• BITTENCOURT, Roberto Carlos Pontes.	V.2- 023 - V.3- 082, 357, 359
• BOAVENTURA, Jaime S.	V.1- 226
• BORGES, Luiz Eduardo Pizarro	V.3- 290
• BORGES, Patrícia do Carmo	V.3- 252
• BOZON-Verduraz, François	V.3- 428
• BRANDÃO, Soraia Teixeira	V.1- 389
• BRAUN, Silvana	V.1- 395
• BRAVO, Carlos A. Franchini	V.2- 222
• BRITO, Jefferson L. F.	V.1- 153
• BRITO, Suzana M. O.	V.3- 370
• BRITTO, Jaildes M.	V.3- 014, 422
• BRUNEAU, Christian	V.3- 386
• BUENO, José M. C.	V.1- 137, 176 - V.2- 115, 270
• BUFFON, Regina	V.1- 258, 368 - V.2- 476 - V.3- 366
• BUGLI, Guy	V.2- 015
• CABRAL, Flávia S.	V.3- 208
• CALDERÓN, Celia	V.2- 339
• CAMBLOR, Miguel A.	V.3- 414
• CAMORIM, Vera Lucia D. Loyola	V.1- 017, 025, 290
• CAMPOS, José Daniel Ribeiro de	V.1- 258 - V.3- 366
• CAMPOS, Paula Constante	V.2- 001
• CANAVESE, Sergio A.	V.2- 207
• CAPELETTI, Maria Rosa	V.3- 223
• CARDOSO, Augusto O.	V.3- 014
• CARDOSO, Daniel R.	V.3- 376
• CARDOSO, Dilson.	V.1- 329, 337, 345 - V.3- 052, 120, 128, 136, 144, 152, 160, 168
• CARDOSO, Luiz Augusto Martins	V.1- 389
• CARDOSO, M. J. B.	V.1- 025
• CARNEIRO, J. W.	V.2- 254
• CARVALHO, Luciene Santos	V.1- 145
• CARVALHO, Marly Fernando Araújo de	V.1- 169
• CARVALHO, Marta C. Amorim de	V.1- 113
• CARVALHO, Rogério M.	V.3- 374
• CASAGRANDE JR., Osvaldo L.	V.1- 211, 218 - V.2- 448, 461 - V.3- 353
• CASAGRANDE, Adriana C. A.	V.2- 448
• CASELLA, Monica L.	V.2- 347
• CASTRO, A. A.	V.2- 262
• CASTRO, Alexandre Taschetto de	V.2- 378



• CASTRO, Jacira Teixeira	V.1- 049
• CATALUÑA, R.	V.3- 305
• CAVALCANTE JR., Célio L.	V.3- 215, 438
• CERQUEIRA, Alexandre Borba	V.2- 293
• CERQUEIRA, Henrique S.	V.3- 038
• CESAR, Deborah Vargas	V.2- 316
• CHIARO, Sandra S. X.	V.1- 033
• COBO, Antônio José Gomez	V.1- 089 - V.2- 147, 154
• COLEMANN JR., Reinaldo V.	V.3- 361
• COMELLI, Raúl A.	V.2- 207
• CORMA, Avelino	V.1- 266
• CORRÊA, Rodrigo J.	V.1- 282
• CORTES, V.	V.3- 305
• COSTA, Ademilton Pereira	V.1- 049
• COSTA, Alexandre Figueiredo	V.3- 379
• COSTA, Christianne E.	V.1- 137, 176
• COSTA, Douglas Marques da	V.2- 031
• COSTA, Valéria Gonçalves	V.3- 313
• COUPÉ, Júlio Nogueira	V.1- 073
• CRUZ, A.	V.2- 091
• CRUZ, Gilberto Marques da	V.2- 015, 147, 154, 324 - V.3- 344
• CRUZ, Roger Maciel	V.2- 201
• CRUZ, Rosenira Serpa da	V.1- 001
• CUNHA, David dos Santos	V.2- 324 - V.3- 344
• DALMAZIO, Ilza	V.3- 260
• DAMIANI, Daniel E.	V.1- 250
• DAUCH, Martin de Magalhães	V.1- 001
• DIAS, Adelson de Oliveira	V.2- 468
• DIAS, Tatiana Menezes	V.2- 067
• DIAZ-CABAÑAS, María-José	V.3- 414
• DIBENEDETTO, Angela	V.3- 410
• DICUNDO, Sebastián	V.2- 332
• DIEGUEZ, Lidia Chaloub	V.1- 129, 153, 298 - V.3- 030
• DIXNEUF, Pierre H.	V.3- 386
• DJEGÁ-MARIADASSOU, Gerald	V.2- 015, 154
• DOMINGUES, Suzana M.	V.3- 014
• DOMINIQUE, Martin	V.3- 038
• DOMINIQUE, Richard	V.1- 089
• DONATE, Paulo Marcos	V.3- 368
• DONNICI, Claudio L.	V.2- 393
• DRAGO, Russel S.	V.2- 409
• DUARTE, Jussara da Rocha	V.2- 107
• DUPONT, Jairton	V.1- 192, 203, 242 - V.2- 430, 435, 498
• EGUES, Silvia M.	V.2- 360
• EIMER, Griselda A.	V.3- 348
• EON, Jean-Guillaume	V.2- 009, 060
• ESTEVES, Carlos Eduardo Torres	V.3- 104
• ESTEVES, Pierre M.	V.1- 274 - V.3- 060, 067
• FALCO, Marisa G.	V.2- 207
• FARIA, Joaquim Luis	V.2- 178



• FARO JR., Arnaldo C.	V.1- 025, 033
• FASSINA, Viviane	V.2- 443
• FERNANDES JR., Valter J.	V.3- 200
• FERNANDES, Lindoval Domiciano	V.3- 001, 007
• FERNANDEZ, Julio D.	V.3- 348
• FERNANDEZ, Romilda	V.3- 128
• FERREIRA NETO, João Batista	V.3- 281
• FERREIRA, José Marcos Moreira	V.3- 379
• FERREIRA, Maria L.	V.1- 250
• FERREIRA, Renata S. G.	V.1- 041
• FERRETTI, Osmar A.	V.2- 347
• FIERRO, J. L. G.	V.2- 162
• FÍGOLI, Nora S.	V.1- 145 - V.2- 207 - V.3- 407
• FIGUEIREDO, José Luis	V.2- 178
• FIGUEIREDO, R. Tavares	V.2- 162
• FLORES, P.	V.2- 091
• FOCA, Cláudia Miranda	V.2- 468
• FORNÉS, Vicente	V.1- 266
• FRAGA, Marco André	V.2- 178
• FRANCO, Douglas W.	V.3- 376
• FREDERICO, Daniel	V.3- 368
• FREITAS, Giancarlo Cantaluppi Silvestri de	V.2- 031
• FREITAS, Liane L. L.	V.2- 514
• FRETU, Roger	V.2- 368
• FURLAN, Luciano Gomes	V.3- 353
• FURNO, Frank	V.3- 067
• GAMA, Gennaro J.	V.2- 385
• GARCÍA, Miguel Angel Gómez	V.2- 131
• GASPAREL, Alexandre B.	V.1- 153
• GERBASE, Annelise E.	V.2- 455, 514
• GERRENU, Ana Martinez de	V.1- 329
• GHENO, Simoni Maria	V.3- 192
• GIGOLA, C. E.	V.3- 297
• GIL, Marcelo Priebe	V.1- 218 - V.2- 461
• GIOTTO, Marcus V.	V.2- 270 - V.3- 120, 128, 136
• GNEP, N. S.	V.1- 345
• GOEPPERT, Alain	V.3- 067
• GOMES JR., Marlito	V.2- 417
• GOMES, David Santiago	V.2- 246
• GONÇALVES, Fernanda M.	V.2- 052, 060
• GONÇALVES, Luciana P. B.	V.2- 423
• GONZAGA, A. R. E.	V.1- 234
• GONZALES, Wilma de Araújo	V.2- 031, 037
• GONZÁLEZ, M. Glória	V.2- 332
• GRANADOS, M. Lopez	V.2- 162
• GRAZIUSO, Mariana Só Martins	V.3- 176
• GRECA, Maria Conceição	V.3- 380
• GREGÓRIO, José R.	V.2- 514
• GROSS, Michael	V.3- 420
• GUARINO, Alcides W. S.	V.1- 298 - V.3- 098



• GUERRERO, M. C.	V.3- 355
• GUIMARÃES, André L.	V.1- 129
• GUIMARÃES, Maria José O. C.	V.3- 208
• GUISET, Michel	V.1- 345 - V.3- 038, 044, 168
• GUSEVSKAYA, Elena V.	V.2- 385, 393, 401, 468
• HAAG, Mônica C.	V.1- 192
• HENDRICKSON, Richard	V.3- 337
• HENRIQUES, Cristiane Assumpção	V.1- 306 - V.3- 104
• JABLONSKI, E. L.	V.2- 262
• JACOBI, Marly A M.	V.2- 514
• JAHN, Sergio Luiz	V.1- 337 - V.3- 160
• JANNINI, M. J. D.M.	V.3- 355
• JIMÉNEZ, Oscar	V.2- 339
• JORDAN, Richard F.	V.1- 218, 242 - V.2- 448
• JORDÃO, Elizabete	V.1- 073 - V.2- 178 - V.3- 022
• JORDÃO, Maura H.	V.3- 144
• KICKHÖFEL, B.	V.3- 305
• KIKOT, A.	V.3- 090
• KRAHL, Carlos Alberto	V.3- 176
• KRUG, Cristiano	V.1- 192
• KUNRATH, Fábio A.	V.1- 211
• LABORDE, Hervé Michel	V.3- 267
• LACHTER, Elizabeth Roditi	V.3- 313
• LAGO, Rochel M.	V.3- 260
• LAM, Yiu Lau	V.2- 353 - V.3- 082, 329, 357
• LAMY, Claude	V.3- 267
• LANDISCH, Michael R.	V.3- 337
• LANDO, Vanusa	V.1- 198
• LARENTIS, Ariane Leites	V.1- 382
• LEITE, Sidnei Quezada M.	V.3- 030
• LHUL, Rodrigo R.	V.2- 498
• LIMA JÚNIOR, Ivan de	V.2- 075, 099, 107
• LIMA NETO, Benedito S.	V.3- 374, 376
• LIMA, Marcos Teixeira	V.1- 057
• LIMA, Tatiana Siqueira de	V.2- 001
• LINDNER, A.	V.3- 355
• LOBÃO, Valéria Bueno	V.1- 073
• LOMBA, Ana Carla da Silveira	V.1- 009
• LOPES JR., Daniel Quintino	V.1- 306
• LOPES, Maria de Fátima S.	V.3- 372
• MACHADO, Bernardo Jose Farah	V.1- 121
• MACHADO, Marina da Silva	V.1- 329
• MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes	V.2- 186, 193 - V.3- 361
• MAGALHÃES, João Carlos	V.3- 231
• MAGLIONE, Eduardo A.	V.1- 161
• MAGNOUX, Patrick	V.3- 038, 044
• MARCHI, Alberto J.	V.1- 137, 161
• MARCICO, Paulo D.	V.2- 514
• MARCILIO, Nilson R.	V.2- 115
• MAROCHIO, Ivan Jefferson	V.2- 186



• MAROLDO, Stephen G.	V.3- 337
• MARQUES, Clélia M. P.	V.1- 176 - V.2- 270
• MARQUES, E. S. J.	V.2- 417
• MARTINELLI, Márcia	V.2- 455, 514
• MARTINEZ-A, A.	V.3- 305
• MARTINEZ-TRIGUERO, Joaquim	V.1- 266
• MARTINS, José Inácio Paiva	V.2- 178
• MARTINS, Ruth Leibsohn	V.1- 057, 282 - V.3- 075, 244
• MASCARENHAS, Artur J. S.	V.1- 360
• MATEUS, Alfredo Luis Martins Lameirão	V.2- 393, 409
• MATTOS, L. V.	V.1- 314
• MEDEIROS, Paulo R. S.	V.2- 052, 060
• MEDEIROS, Roberta A.	V.3- 200
• MELLO, Leonardo Fialho de	V.2- 301, 308
• MELO, Rogério A. A.	V.2- 115
• MENDES, Fabiana M. T.	V.1- 097 - V.2- 230
• MENDES, Mário de Jesus	V.1- 073, 403 - V.2- 178 - V.3- 022
• MENEZES, Marcos T.	V.1- 282 - V.3- 075
• MENEZES, Paulo Roberto F. de O.	V.3- 372
• MENEZES, Sonia C.	V.1- 282
• MIGUEL, S. R. de	V.2- 262
• MIRANDA, Marcia S. Lacerda	V.1- 242 - V.2- 498
• MONTEIRO, Adriano Lisboa	V.1- 198, 203 - V.2- 443
• MONTEIRO, André Gustavo de Andrade	V.1- 389
• MONTEIRO, José Luis Fontes ...	V.1- 306, 314, 322 - V.3- 104, 112, 176, 238, 244, 290, 357
• MONTEIRO, Robson S.	V.1- 129
• MONTES R., Arturo	V.3- 144, 192
• MORAES, Caetano	V.3- 380
• MORAWECK, Bernard	V.1- 314
• MORENO, Esteban Lopez	V.3- 112
• MORET, Adriana Gomes	V.3- 104
• MORO, C.	V.3- 305
• MOTA, Claudio J. A.	V.1- 274, 282 - V.3- 060, 067, 075, 244
• MOURA, Adler Gomes	V.1- 089
• MOURA, Edmilson M.	V.2- 385
• MOURA, Luiz Fernando de	V.3- 184
• MOURE, Gustavo Torres	V.3- 359
• NAGEM, Nilton F.	V.3- 260
• NASCENTE, Pedro A.	V.1- 176
• NASCIMENTO, Marco A. Chaer	V.1- 274 - V.3- 060
• NICHIO, Nora N.	V.2- 347
• NOGUEIRA, Evandro de Souza	V.2- 378
• NOGUEIRA, Paulo de Freitas	V.3- 281
• NORONHA, Fábio Bellot	V.1- 041, 097, 314, 374 - V.2- 044, 230, 301, 308
• NOVA, G. D.	V.2- 254
• NUNES, Eduardo C. A.	V.3- 098
• NUNES, Olga D'Oliveira da Costa	V.3- 184
• OESTREICHER, Enrique G.	V.2- 423
• OLIVEIRA FILHO, Antonio Pedro de	V.2- 482, 490
• OLIVEIRA, Hemiryan Mayckne de	V.3- 290



• OLIVEIRA, Paulo G. P. de	V.1- 041
• ORDINE, A. P.	V.2- 044
• ORSO, Josephine	V.2- 443
• OYAMA, Ted S.	V.3- 384
• PACHECO, Tabatha Moreira	V.3- 001
• PADRÓ, C. L.	V.2- 262
• PANSTER, Peter	V.3- 420
• PARERA, J. M.	V.2- 214 - V.3- 403
• PASSOS, Fábio Barboza	V.1- 081, 113 - V.2- 201
• PASTORE, Heloíse de Oliveira	V.1- 360 - V.3- 022, 136
• PASTURA, Nídia Maria Ribeiro	V.2- 031, 037
• PAULINO, Ícaro Sampaio	V.2- 482, 490
• PECCHI, Gina	V.1- 145
• PEDROZA, Sandro A. O.	V.3- 361
• PEGUIN, Robson Pablo Sobradie • PEIXOTO, Débora Prado Batista	V.2- 193 V.3- 377
• PEREIRA, Evandro B.	V.2- 353
• PEREIRA, José Miguel	V.1- 145
• PEREIRA, Marcelo M.	V.2- 254, 353
• PEREIRA, Milton A. Paoliello	V.2- 476
• PEREIRA, Renata F.	V.1- 105
• PEREIRA, Ricardo	V.3- 152
• PEREIRA, Rodrigo G.	V.2- 353
• PÉREZ, Caridad Noda	V.1- 306
• PERÉZ, Carlos André	V.2- 316
• PEREZ-LOPEZ, Oscar W.	V.2- 115
• PÉREZ-PARIENTE, J.	V.1- 329 - V.3- 052
• PERGHER, Sibebe B. C.	V.1- 266
• PIECK, C. L.	V.2- 214
• PIERELLA, Liliana B.	V.3- 348, 351
• PIETSCH, Joerg	V.3- 420
• PIMENTA, Ricardo D. M.	V.3- 321
• PINHEIRO, Ana Acácia de Sá	V.2- 001
• PINTO, Angelo da Cunha	V.3- 238, 244
• PINTO, Gerson F.	V.2- 423
• PINTO, José Carlos	V.1- 382 - V.2- 238 - V.3- 112
• PINTO, Leandro Dariva	V.2- 430
• PIRES, Carlos Augusto de M.	V.3- 372
• PIRES, Emersom Luis	V.3- 231
• PIRES, Felipe de Freitas	V.1- 121
• PITALUGA JUNIOR, Altivo	V.3- 313
• POÇO, João Guilherme Rocha	V.3- 281
• PONTES, L. A. M.	V.1- 403
• PONZI, Esther N.	V.2- 347
• PORTUGAL JR., U. L.	V.2- 270
• PROBST, Luiz Fernando Dias	V.2- 278
• PROBST, Sonia Maria H.	V.2- 278
• PUENTE, Gabriela de la	V.3- 223
• PUZER, L.	V.2- 417
• QUINCOCES, Claudia	V.2- 332



• QUINTANA, Juan José Lovón	V.1- 065
• RAJAGOPAL, Krishnaswamy	V.3- 346
• RAMMINGER, Carolina	V.2- 443
• RAMOS, Ricardo Rangel Pinheiro	V.1- 169
• RANGEL, Maria do Carmo	V.1- 049, 145, 169 - V.2- 067, 075, 083, 099, 107, 123, 285
• RAPÓSO, Cláudia Maria de Oliveira	V.2- 009
• RÉ, Maria Inês	V.3- 281
• REBOLLAR, Moises	V.2- 339
• REGUERA, Frank M.	V.2- 037
• RESASCO, Daniel E.	V.3- 363
• RESENDE, Neuman Solange de	V.1- 382 - V.2- 360
• REYES, Patrício	V.1- 145
• RIBEIRO, F. Ramôa	V.1- 353
• RIBEIRO, M. Filipa	V.1- 353
• RIBEIRO, Marcelo L.	V.1- 368
• RIBEIRO, Paulo E. de Aquino	V.2- 393
• RIOS, Sarah P. de O.	V.3- 120
• RIZZO, Roberta Carolina Pelissari	V.2- 193
• ROBLES-DUTENHEFNER, Patricia A.	V.2- 385, 393
• ROCHA, Angela Sanches	V.2- 293
• ROCHA, E. M. A.	V.1- 234
• ROCHA, Maria da Graça M. Carneiro da	V.2- 368
• RODENBUSCH, Karen	V.2- 455
• RODRIGUES, A. C. C.	V.1- 322
• RODRIGUES, Daniel	V.3- 281
• RODRIGUES, Edson L.	V.1- 137, 176
• RODRIGUES, José Augusto Jorge	V.2- 015, 139
• RODRIGUES, Meiry G. F.	V.3- 038, 044, 365
• RONCOLATTO, Rodolfo Eugênio	V.1- 290 - V.3- 329
• ROSA, Ricardo Gomes da	V.2- 476
• SAITOVITCH, Henrique	V.1- 081
• SALES, Emerson Andrade	V.1- 184
• SALIM, Vera Maria Martins	V.1- 382 - V.2- 238, 316
• SALLES JR., A.	V.2- 417
• SALMONES, José	V.2- 091, 339
• SAMPAIO, Cristiane M. S.	V.3- 208
• SAMPAIO, Luiz C.	V.1- 226
• SAN GIL, Rosane A. S.	V.1- 298 - V.3- 030, 098
• SANTORI, Geraldo F.	V.2- 347
• SANTOS, Edcarla J.	V.2- 423
• SANTOS, Eduardo Nicolau dos	V.2- 468 - V.3- 238
• SANTOS, João Batista Oliveira dos	V.2- 139
• SANTOS, João H. Zimnoch dos	V.1- 192 - V.2- 455, 461
• SANTOS, Luciana T. dos	V.2- 353
• SANTOS, Ronaldo Costa	V.1- 184
• SANTOS, Rosemeire Santana	V.1- 389
• SCHELZA, O. A.	V.2- 262
• SCHMAL, Martin	V.1- 057
• SCHUCHARDT, Ulf	097, 105, 113, 121, 129, 395 - V.2- 044, 170, 201, 230, 301, 308, 316, 353, 360 - V.3- 082, 357
• SCHUCHARDT, Ulf	V.1- 001, 368 - V.2- 482, 490 - V.3- 231, 355



• SCHWAMBACK, Niomedes	V.3- 007
• SEDRAN, Ulises	V.3- 223
• SEFERIN, Marcus	V.2- 443
• SEGADÃES, Ana Maria	V.3- 380
• SERCHELI, Ricardo	V.1- 368
• SICA, A. M.	V.3- 297
• SIEBALD, Helmut	V.2- 385
• SILVA, Carmem Lúcia Tavares	V.1- 017
• SILVA, Daniel L. Bhering da	V.2- 238
• SILVA, Fabiana D. da	V.2- 393
• SILVA, Fernando Henrique Pescatori	V.3- 022
• SILVA, Guadalupe	V.2- 339
• SILVA, Isabel Santos	V.3- 398
• SILVA, João M.	V.1- 353
• SILVA, Leonardo Pacheco da	V.1- 306
• SILVA, Márcio José da	V.2- 401
• SILVA, Maria Isabel Pais da	V.3- 252, 377
• SILVA, Maristela A.	V.3- 136
• SILVA, Mônica Antunes Pereira da	V.1- 121 - V.2- 246
• SILVA, Neuma M.	V.3- 215
• SILVA, Paulo Roberto J.	V.1- 081
• SILVA, R. C. C.	V.1- 025
• SILVA, Victor Teixeira da	V.1- 009
• SILVEIRA, Leandro dos Santos	V.2- 506
• SIMÕES, Vicemário	V.3- 144
• SOARES NETO, Turíbio Gomes	V.2- 147, 154
• SOARES, Raquel Wayand	V.3- 075
• SOARES, Ricardo R.	V.2- 044, 230 - V.3- 363
• SOBRINHO, Eledir V.	V.1- 345 - V.3- 168, 208
• SOMMER, Jean	V.3- 067
• SORIA, J.	V.3- 305
• SOUSA, Roberto Barbosa	V.2- 037
• SOUZA, Alexilda Oliveira de	V.2- 123
• SOUZA, Daniele Gonçalves de	V.2- 498
• SOUZA, José Luis de	V.2- 482, 490
• SOUZA, Marcelo J. B.	V.3- 200
• SOUZA, Marluce Oliveira da Guarda	V.2- 067, 107, 285
• SOUZA, Paulo R. N.	V.2- 254
• SOUZA, Roberto Fernando de	V.1- 198, 203, 211 - V.2- 430, 435
• SOUZA, Tânia Regina O. de	V.3- 382
• SOUZA-AGUIAR, Eduardo F.	V.3- 168, 208, 215, 379, 387
• STAGG, Susan M.	V.3- 363
• STEDILE, Fernanda C.	V.1- 192 - V.2- 455
• SUAREZ, Luis M. Carballo	V.2- 131
• TABAK, David	V.3- 313
• TAKEMOTO, Kenji	V.3- 420
• TARA, J. C.	V.3- 090
• TARTONI, Maria Fernanda De L.	V.2- 115
• TEIXEIRA, Sérgio	V.1- 368
• TOREM, Marcelo A.	V.3- 321



• TORRES, Juan C.	V.3- 152
• URBINA, Maritza Montoya	V.3- 052
• URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio	V.2- 115 - V.3- 184, 192
• VALENÇA, Gustavo Paim	V.1- 065 - V.2- 139
• VALENCIA, Eduardo	V.3- 144
• VALENTINI, Antoninho	V.2- 278
• VALENZUELA, Miguel A.	V.2- 091, 339
• VALLE, Maria Leticia Murta	V.3- 208
• VALVERDE, Luis Felipe Martins	V.2- 037
• VANDERSALL, Mark T.	V.3- 337
• VASCONCELOS, L. G. S.	V.3- 365
• VELOSO, C. M.	V.3- 365
• VELOSO, Cláudia de Oliveira	V.3- 238, 244
• VIANNA JR., Ardson dos S.	V.2- 378
• VIEIRA, Alexandre J. M.	V.3- 346
• VILLAESCUSA, Luis A.	V.3- 414
• WAYMOUTH, Robert	V.3- 385
• YORI, J. C.	V.2- 214
• ZACCA, Jorge Jardim	V.1- 218 - V.2- 448, 498, 506
• ZANOLA, Hamilton Fernando	V.3- 273
• ZEUTHEN, Per	V.3- 422
• ZIM, Danilo	V.1- 203
• ZOTIN, Fátima M. Z.	V.1- 374
• ZOTIN, José Luiz	V.1- 017, 025, 033



Instituto Brasileiro de Petróleo

Avenida Almirante Barroso, 52 / 26º andar
Centro - Rio de Janeiro - RJ - CEP 20031-000
Tel.: (21) 532-1610 ramal 122 • Fax: (21) 220-1596
e-mail: ibp.events@ibm.net • <http://www.ibp.org.br>