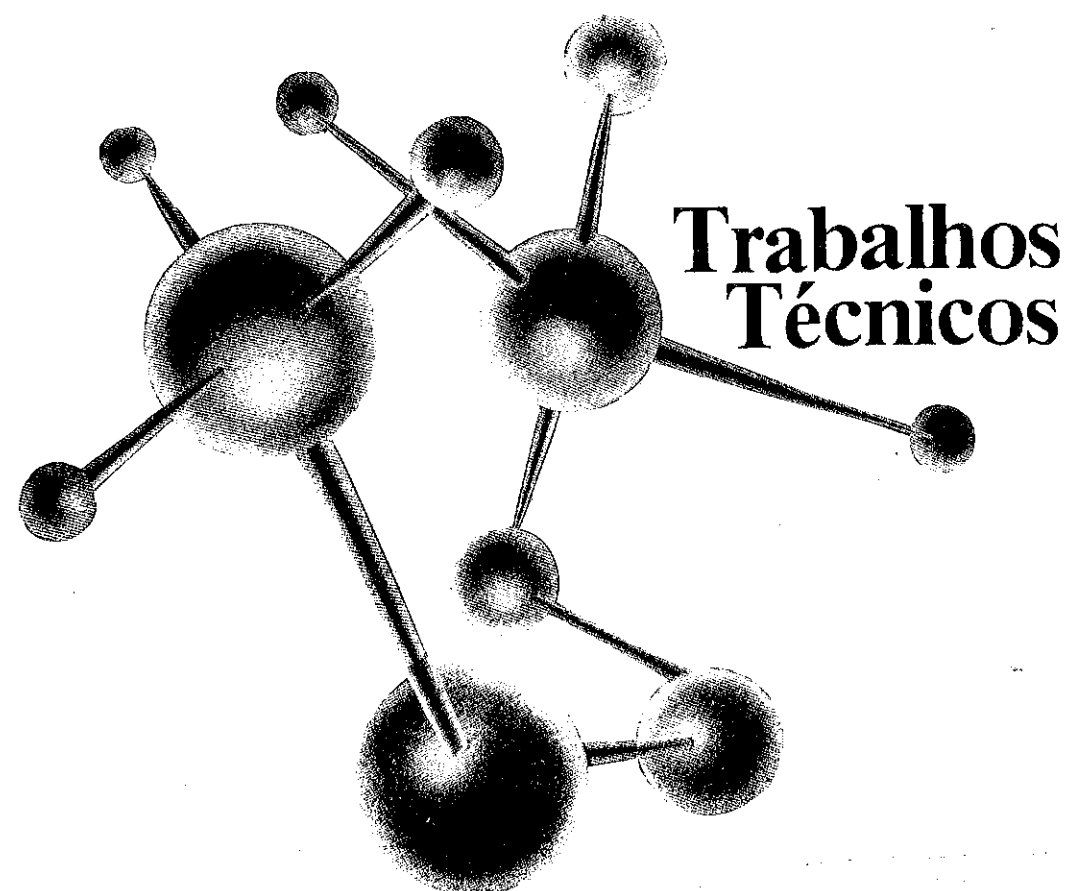


3º SEMINÁRIO DE CATALISE

21 a 23 de agosto de 1985 Salvador - BA



Patrocínio

IBP Instituto Brasileiro de Petróleo
Comissão de Catalise

SEMINÁRIO de Catálise, 3. Salvador, 1985.

Trabalhos técnicos. Rio de Janeiro, IBP/CAT, 1985.

480 p. ilustr.

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

C.D.D. 541.395



3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

COMISSÃO EXECUTIVA

- . Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (Coordenador) - CENPES/PETROBRÁS
- . Ana Maria Guedes Cesar - I B P
- . Arnaldo da Costa Faro Jr. - CENPES/PETROBRÁS
- . Isabel Bekefi Kromek - RHODIA
- . Nilson José Barrichello - OXITENO
- . Peter Rudolf Seidl - I M E

COMISSÃO DE CATÁLISE

1985

COORDENAÇÃO { Coordenador: Leonardo Nogueira - CENPES/PETROBRÁS
Vice-Cordenador: Nilson Barrichello - OXITENO

MEMBROS

- . Afonso Rodrigues Marques - I E N
- . Ana Maria Guedes Cesar - I B P
- . Antonio Osvaldo Gomes Cavados - PETROQUISA
- . Arnaldo da Costa Faro Júnior - CENPES/PETROBRÁS
- . Benjamin Valdman - ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ
- . Eduardo Falabella Sousa-Aguiar - CENPES/PETROBRÁS
- . Flavio Faria de Moraes - FUND. EST. UNIV. DE MARINGÁ
- . Isabel Bekefi Kromek - RHODIA
- . Kenji Takemoto - I P T
- . Yiu Lau Lam - DICAT-SEDEC/CENPES/PETROBRÁS
- . Maria Isabel Pais da Silva - COPENE
- . Martin Schmal - COPPE/UFRJ/EQ
- . Pedro Paulo Nunes - I M E
- . Peter Rudolf Seidl - I M E
- . Roger Frety - TÉCNICO COLABORADOR
- . Ulf Friedrich Schuchardt - UNICAMP
- . Wagner Leardini - DEGUSSA



3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

ÍNDICE DOS TRABALHOS TÉCNICOS

. <u>Hydrogen Transfer in Catalytic Cracking</u>	001
. <u>Hidrocraqueo Suave de Gasoleos de Vacio Pesados para la Produccion de Destilados Medios</u>	037
. <u>Some Mechanistic Studies of Hydrocarbon Reactions on Oxide Catalysts</u>	049
. <u>Métodos de Impregnação na Gaseificação Catalítica</u>	076
. <u>Nova Técnica de Regeneração para Catalisadores de Reformaço</u>	088
. <u>Estudo de Ligas de Paládio e Ouro Através de Esca</u>	097
. <u>Platina em Óxidos de Vanádio: Influência dos Estados de Oxi-</u> <u>dação do Vanádio sobre a Atividade Catalítica de Catalisado-</u> <u>res de Platina Suportado em Óxidos de Vanádio</u>	108
. <u>Medida da Acidez na Avaliação da Atividade de Catalisadores</u> <u>de Craqueamento</u>	126
. <u>Aplicação de Ácido Fosfórico no Craqueamento do Óleo Vegetal -</u> <u>Influência do Suporte</u>	135
. <u>Síntese de Hidrocarbonetos Líquidos a Partir do Etanol</u>	147
. <u>Cloreto de Lítio como Catalisador na Hidrólise Ácida de</u> <u>Bagaço de Cana</u>	159
. <u>Reações do Tipo Friedel-Crafts com Ácidos Halogenados e</u> <u>Hidrocarbonetos Aromáticos. III. Atividade Catalítica de Clo-</u> <u>retos de Metais dos Grupos II, III, IV, V e VIII na Reação</u> <u>entre o Ácido Tricloroacético e o Benzeno</u>	168
. <u>Reação de Hidrocarbonetos Aromáticos com Alcoois em Presença</u> <u>de Catalisadores do Tipo Friedel-Crafts. IV. Cloretos de Me-</u> <u>tais dos Grupos II, III, IV, V e VIII como Catalisadores na</u> <u>Alquilação de Benzeno e/ou Tolueno com Etanol</u>	182
. <u>Um Estudo da Hidrodenitrogenação da Quinoleína Catalisada por</u> <u>Ni-Mo/Al₂O₃</u>	194
. <u>Hidrotratamento Catalítico de Óleo de Xisto em Leito Fluidi-</u> <u>zado Trifásico</u>	209

• <u>Influencia de la Temperatura de Sulfuración y Reoxidación en la Dispersión de la Fase Soportada de Catalizadores de HDS - Correlación entre Quimisorción de Moléculas Sondas y Caracterización por XPS e ISS</u>	224
• <u>Efeito do Cobre no Catalisador Cobre/Cromo</u>	240
• <u>Caracterização de Catalisadores Níquel-Cromo Suportados em Sílica por Esca</u>	253
• <u>Caracterização de Depósitos de Carbono em Catalisadores e Superfícies Metálicas</u>	264
• <u>Hidrogenação do Aleno sobre Catalisadores Metálicos Suportados</u>	276
• <u>Hidrogenação de Benzeno e Transformação de Ciclohexano sobre Catalisadores Ir-Sn/Al₂O₃</u>	287
• <u>Síntese, Caracterização e Testes Catalíticos de Zeólitas A, X e Y</u>	297
• <u>Reações do Etanol sobre Óxido de Magnésio</u>	312
• <u>Conversão Catalítica do Etanol sobre Bentonitas Nacionais</u> ..	325
• <u>Simulação do Comportamento Oscilatório na Oxidação Catalítica do Monóxido de Carbono</u>	339
• <u>Estudo de Catalisadores para Síntese da Amônia: I. Oxidação em Forno Elétrico</u>	353
• <u>Sobre a Análise Cinética da Síntese da Amônia</u>	366
• <u>Desidratação do Etanol a Éter Etilico em Catalisadores de Alumina</u>	380
• <u>Preparação de Aluminas: O Projeto Cenpes</u>	392
• <u>Formação de Butadieno a Partir do Etanol Utilizando Catalisador - Bifuncional de Al/Zn</u>	410
• <u>Hidrogenação Catalítica do Cardanol</u>	423
• <u>Catalysis with Ion Exchange Resins</u>	438
• <u>Estudo Cinético da Reação do Processo de Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Ferro-Molibdênio</u>	450
• <u>Preparação e Avaliação do Pseudo-Catalisador de Óxido de Zinco para Remoção do Sulfeto de Hidrogênio</u>	465
• <u>Catalisadores de Ni-Cr para Hidrogenação de Aldeídos (Resumo)</u>	480

HYDROGEN TRANSFER IN CATALYTIC CRACKING

Introduction

. Jan I. de Jong¹

Replacement of the amorphous cracking catalysts by zeolite types, a change that took place in the sixties in the USA resulted in a drastic increase in gasoline yields, while coke and gasmake decreased correspondingly. However a decrease in RON*) of the gasoline of 5 points or more was observed, which appeared to be caused largely by a lower olefin content. Therefore the changes in selectivity caused by the zeolites were ascribed to a higher "hydrogen transfer" activity, resulting in a conversion of a part of the initially formed olefins into the more stable paraffins. The much higher activity of the zeolite catalysts made it also possible to reduce the contact times of oil and catalyst. Bed cracking was replaced by riser cracking which further improved the selectivity.

The higher hydrothermal stability of the zeolites allowed higher regenerator temperatures, which in turn made complete combustion of the coke on the spent catalyst possible, which also improved the activity and the selectivity.

Y-zeolites exchanged with rare earth ions (RE₂O₃), having a low Na₂O content were especially effective. Y-zeolites have a faujasite structure and a silica/alumina ratio (SAR) above 2.5, preferably around 5. The contribution of the matrix to the cracking reaction was further reduced when the silica-alumina gel matrix was replaced by a matrix consisting of kaolin and a silica- or alumina- binder. This also improved the selectivity.

The decrease of the fuel oil prices in the wake of the first Oil Crisis (1974) lead to the development of resid cracking technology especially in the USA and in Brazil. Resid Catalysts must have a low coke make, good bottoms conversion and a high metal resistance (V, Ni). Catalysts having sufficient matrix activity to precrack the large resid molecules were designed.

Today the emphasis in catalytic cracking is in the first place on "octane barrels", meaning that the product of naphta yields and octane must be maximized.

*) Research Octane Number

¹ AKZO CHEMIE

The obvious way to increase the octane numbers of the naphta is to decrease the paraffin content by reducing the hydrogen transfer activity of the zeolite component of the catalyst. Reduction of coke make and fuelgas make and improved bottoms conversion are necessary in order to increase the naphta yields.

At first sight it would seem therefore that the factors on which the success of the zeolite catalysts were based have to be reversed, viz. less H.T. and more matrix activity.

It might be feared that reduction of the H.T. would increase the coke make again. This appeared not to be the case. Lowering of the RE_2O_3 loading of the zeolites decreased the coke make. Coke make on zeolite catalysts is apparently different from coke make on an amorphous matrix.

Lowering of the RE_2O_3 in the zeolites reduces the hydrothermal stability of the catalyst. The hydrothermal stability can be restored by increasing the silica/alumina ratio of the zeolite, using for instance "ultrastabilisation", a technique that was discovered by Maher in the sixties.¹⁾ It consists in a controlled dealumination of the lattice of NH_4NaY zeolites by steam calcination.

Ultrastable zeolites are characterized by a high hydrothermal stability compared to Y-zeolites. Catalysts based on such zeolites have a strongly reduced H.T. activity, resulting in a high RON, a low coke make but a high gasmake as well as a relatively low activity. The latter is presumably caused by a reduction in the number of active sites which is related to the number of Al ions in the lattice.

The change in selectivity, corresponding with the reduced H.T. was explained by Pine²⁾ c.s. who assumed that an increasing isolation of the active sites at increasing SAR of the zeolite will suppress bimolecular H.T. reactions.

In practice the selectivity of the catalytic cracking process does not depend on the H.T. activity of the catalyst alone but on a large number of factors.

In order to place the H.T. reactions in the right perspective the most important factors determining octane numbers (RON), coke and fuelgas make in practice are discussed. Before doing so a closer look at the feed stocks and the chemistry in FCC seems justified.

The feedstocks (Vac. Gas Oils)

Most VGO's produced from Middle East crudes consist of 15-20% paraffins, 40-45% naphtenes and around 40% aromatics.

It is surprising that VGO's from other origins often show rather similar compositions. The feedstock to be discussed in the next chapter shows again this typical P/N/A composition.

This does not imply that all VGO's have this composition. Very different types have been reported in literature. Addition of resids of various types and in various amounts to the VGO complicates this picture further.

Conversion of the feeds

Dean³⁾ c.s. published in 1982 an interesting article in which the fate of the various components present in the feed, a heavy VGO, was described (Table 1). It is shown that naphtenic rings are preferentially cracked, while aromatic rings survive or are converted to coke. Coke is especially recruited from the compounds with the lowest H/C ratio's, like polyaromatics.

It is interesting to note that three major categories increase in weight, viz. olefins (from zero or almost zero), mono alkylaromatics and paraffins.

The formation of olefins is to be expected, olefins being the primary products of cracking reactions.

Formation of monoalkylaromatics is apparently caused by cracking the naphtenic rings attached to the mono aromatics. The formation of paraffins however is a surprise at first sight. The increase in paraffins has to be ascribed to hydrogen transfer reactions.

Hydrogen transfer

If the H.T. had not occurred the percentage of paraffins would have been halved at every cracking step. A C_{40} paraffin must crack at least twice in order to end up in the naphta fraction. Thus the 17% paraffins would have been reduced to 4% or less. It may be argued that paraffins may be formed from cracking naphtenes and side chains from aromatics. However cracking of naphtenic rings will primarily yield (branched) olefins. Side chains cracked from naphtenic or aromatic rings would also be essentially olefenic, unless HT converted these to paraffins. This is what apparently happened to a considerable extent. The question arises then which compounds supply the hydrogen for H.T.

Sources of hydrogen for H.T.

It is generally assumed in the literature⁴⁾ that the hydrogen is supplied by the naphtenic ring according to the equation:



which is readily demonstrated by lab. tests. Our MAT data illustrate that this reaction seems to be responsible for the low olefinicity of naphta's obtained in the MAT.

The extent of H.T. in the run reported by Dean³⁾ c.s. can be estimated as follows:

If it is assumed that the average M.W. of the paraffin fraction (25Wt%) is 80, and that 75% of the paraffins were formed by H.T., it would follow that per 100 g of products $(0.75 \times 0.25)/80 = 0.23$ moles of hydrogen were transferred.

Theoretically this might result in the formation of almost 0.08 mole or around 8 Wt% of mono aromatics if only mononaphtenic rings supplied the hydrogen.

This is apparently not the case since the formation of around 16% monoalkylaromatics can be explained by conversion of the mono-aromatics group as said before. It cannot be excluded though that a part of the benzonaphtenes was converted via H.T. into diaromatics.

It is more likely that the bulk of the hydrogen has been supplied by naphthenic rings present in the polyaromatic fraction, especially by that part that formed the coke. A reduction of the H/C ratio from say 1.3 in the coke precursors to 0.5 in the coke would supply at 6.5% coke make, of which 2/3 may be catalytic coke: $(2/3) \times 6.5 \times (1.3 - 0.5) / 12 = 0.29$ g. at H or 0.145 mole H_2 of which 0.03 mole escaped as such. The rest viz. $0.23 + 0.03 - 0.145 = 0.115$ mole may have been supplied by that part of the naphthenic rings that were present in the poly aromatic fractions and ended in the cycle-oils.

Considerations of this kind already suggest the close relationship between coke make and H.T. that has been actually observed, both in practice and in lab. tests.

The conversion of the naphthenic rings to aromatics is an exothermic reaction, which produces 40 Kcal/mole. The heat produced by the formation of 0.8 mole of aromatic rings would then be around 30 Kcal/kg feed.

Since the heat of cracking is often estimated to be around 100 Kcal/kg feed converted it is obvious that H.T. has a relatively large effect on the heat balance of a FCC U.

FACTORS DETERMINING THE R.O.N. IN PRACTICE.

R.O.N. does not only depend on catalytic factors but also on the density of the feed (Table 2) and the reactor temperature (Table 3), as well on the Reid vapour pressure⁵. The data from Table 3 illustrate that increasing the reactor temperature from 515°C to 535°C results indeed in a higher R.O.N. especially for the heavy naphta fraction. The increase is caused by an improved bottoms conversion shifting the aromatics to the naphta fraction and by overcracking. Conclusions as to a change in H.T. cannot be drawn from these data.

The R.O.N. of a naphta depends on the contribution of various categories of compounds (Table 4). The data illustrate that the contribution of normal paraffins in the C_6-C_{10} range is quite low while linear olefins of the same C-number have still a reasonable R.O.N.

This implies that the conversion of linear olefins via H.T. is most undesirable as the gain in R.O.N. caused by the conversion of naphthenes to aromatics cannot compensate for the decrease in R.O.N. by formation of straight chain paraffins.

A part of the normal paraffins present in the naphta are residues from the cracking of the essentially linear paraffins in the feed.

It is apparent from the foregoing that a high R.O.N. catalyst must have the following characteristics:

- o A low H.T. activity
- o A good bottoms conversion activity
- o The specific ability to convert the straight chain paraffins

Conversion of straight chain paraffins

One way to convert these is by overcracking. Therefore a high R.O.N. is often paid by a low gasoline yield. Recently it has been proposed to incorporate small pore zeolites like ZSM-5 in the cracking catalysts, which preferentially crack the normal paraffins. Also this results in lower gasoline yields but the gains in R.O.N. are impressive, as appeared from initial reports (Table 5). Ref.⁶

COKE MAKE

Coke make in practice depends to a very large extent on the heat requirements of the installations, FCC being a heat balanced process. This means that the energy needed to heat and vaporise the feed and to provide the heat for the endothermic cracking process is obtained by burning the coke in the regenerator. This implies that also the mode of combustion will affect the coke make. Complete combustion (all C to CO_2) will provide much more heat than partial combustion and thus reduces the amount of coke needed for the heat balance. The catalyst circulation is the vehicle that transports the heat from the regenerator to the reactor.

Another important factor is the dispersion of the feed, especially when cracking heavy feeds which are only partly volatile at the reactor temperature and thus a fine dispersion is essential to reduce coke (and fuelgas) make. Hardware characteristics and dispersion by steam injection are then most important.

Coke can be formed via several routes of which catalytic coke formation which is strongly conversion dependent and coke formed from products carried over with the catalyst to the regenerator (cat.circulation coke) are the main ones when cracking light feeds (VGO).

This second type of coke make depends also on the "strippeability" of the catalyst with steam.

Resid cracking may strongly increase the coke make especially if the Conradson Carbon number of the feed is high. Coke formed via dehydrogenation on metal impurities on the equilibrium catalysts, originating from the feed, especially via Ni, is another coke and hydrogen producing route requiring "passivation" of the catalyst, using Sb and other additives. Furthermore coke may be formed via thermal cracking together with fuelgas.

Changing the hydrogen transfer activity of the zeolite component will presumably only affect the catalytic coke make. Catalytic effects can be best illustrated by using rather clean feeds and using test methods favouring H.T. like the MAT, as is demonstrated in the chapter discussing the MAT results. It was found that the reduction of the H.T. activity of the zeolite component also reduces the coke make. This suggests that the mechanism of coke make on a zeolite catalyst is different from that on amorphous catalysts. Since coke formation can be visualized as a series of polymerisation and condensation reactions, thus "build up reactions" requiring space, it might be that that space is just not present in the zeolite (alpha) cages. Reduction in H.T. activity of the zeolites may further retard the formation of polyaromatics, the coke precursors, which might take place on the external SA of the zeolites.

FUELGAS MAKE ($C_1+C_2+H_2+H_2S$)

It is generally assumed that F.G. in practice is essentially formed via thermal cracking when the feed contacts the hot regenerated catalyst ($650-750^{\circ}\text{C}$) at the bottom of the riser. Therefore the F.G. make observed in practice is often hardly dependent on the conversion.

Greensfelder ⁷⁾ demonstrated that the cracking of n hexadecane on quartz chips at 500°C produced much C_1 and C_2 and some C_3 while cracking on an amorphous cracking catalyst produced mainly C_3 and C_4 fragments.

Therefore we supposed that F.G. make specifically $C_1 + C_2$, might be a function of the (delta) heat in the catalyst circulation and of the temp. of that heat, the regenerator temperature:

$$F.G. = f(\Delta H, T_{\text{Reg}}) \text{ where}$$

$$\frac{\Delta H}{\text{kg feed oil}} = \frac{\text{cat.}}{\text{kg feed oil}} \times (T_{\text{Reg}} - T_{\text{Riser}}) \times C_s \text{ where}$$

$$C_s = \text{specific heat of the catalyst } (\sim 0.26 \text{ gcal/g}^{\circ}\text{C})$$

It can be concluded from refinery data that such relationships indeed exist (Fig.1). It was also observed that the type of feed affects the production of $C_1 + C_2$ at the same ΔH and T_{Reg} . The heavy feed produced more F.G. even at a lower conversion.

Since the heat in the catalyst circulation is proportional to the coke make, coke make and F.G. make often go hand in hand in practice. In this way the H.T. activity of the catalyst affects the F.G. make indirectly.

Pine ²⁾ showed via lab. tests that the F.G. make increases linearly with a decreasing a_p of the zeolite in the 2.420-2.440 nm range, viz. with decreasing H.T. activity of the catalyst. There is apparently also a catalytic route to F.G. This is also observed in MAT tests.

HYDROGEN TRANSFER IN MICRO ACTIVITY TESTS (M.A.T.)

Differences in catalytic properties like activity, stability, metalresistance, coke make, gasmake and bottoms conversion can be demonstrated in MAT tests after the proper pretreatments like steaming under various conditions in order to simulate activity of equilibrium catalysts.

The data from Table 6 illustrate the higher coke and gas make of amorphous vs zeolite catalysts, as well as the effect of reducing the matrix activity. The increase in H.T. activity of zeolite catalyst is shown by the decrease of the $C_3^{\text{=}}/\text{Tot.}C_3$ and $C_4^{\text{=}}/\text{Tot.}C_4$ ratio's.

It will be noted that the differences in H.T. activity as measured by these ratio's are small for the zeolite catalysts, suggesting that this property is dominated in Si/Al matrices by the zeolite component.

REDUCTION OF THE RE_2O_3 LOADING OF Y-ZEOLITES

When the RE_2O_3 content of a standard catalyst (A) is lowered the steam stability is reduced and thus the activity after 17 hrs 750°C steaming is reduced too. This effect can be compensated for by increasing the zeolite content (catalyst B). A comparison of the activity and selectivity of both catalysts is shown in Table 7.

The reduction of the H.T. activity of cat. B is apparent from the increased $C_3^{\text{=}}/C_3$ and $C_4^{\text{=}}/C_4$ ratio's compared to Cat. A. The reduction of the iC_4/C_4 ratio is probably caused by a lower HT activity and not by less isomerisation. See below. Noteworthy is also the lower coke make when the H.T. activity is reduced. The low F.G. make (1.5% compared to 3-6% in practice) is typical for MAT tests, which are run at 483°C . This points to a F.G. make via a catalytic route. Further reduction of the RE_2O_3 loading requires an increase of the SAR of the zeolite, as can be obtained via ultrastabilisation.

EFFECT OF INCORPORATION OF AN ACTIVE ALUMINA ON H.T.

Two catalysts B and C were prepared by incorporation of an increasing amount of an active alumina in a standard $\text{SiO}_2/\text{Kaolin}$ matrix together with a Y-zeolite. The activity of the catalyst was controlled by reducing the amount of the normally RE_2O_3 exchanged zeolite. Thus the ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-zeolite}$ increased from A to C, where A is a base commercial catalyst.

The data from Table 8 show:

- 1) The H.T. activity decreases with increasing Al_2O_3 content as appears from the increasing $C_3^{\text{=}}/\text{Tot.}C_3$ and $C_4^{\text{=}}/\text{Tot.}C_4$ ratio's.
- 2) The increase in the olefinic compounds compared with the standard corresponds with the decrease in the saturates.

This suggests that H.T. is obviously a consecutive reaction.

Table 9 demonstrates another important property of the catalysts containing an active alumina (B) viz. a high bottoms conversion and more LCO compared to a base catalyst not containing active alumina. The reduced H.T. activity of catalysts of type B also leads in practice to 1-2 points higher R.O.N. (Table 2).

EFFECT OF H.T. ON THE NAPHTHA OBTAINED IN THE MAT.

The composition of a number of MAT naphtha's obtained with catalysts having different H.T. activities were collected in Table 10.

The following catalysts were tested:

Nr.	Description of catalyst
1.	Amorphous silica alumina (HA)
2.	Cat. containing ultrastable zeolite (HY) and active alumina
3.	Zeolite cat. having a Si/Al gel matrix
4.	A zeolite cat (Y)
5.	Equilibrium cat. containing active alumina
6.	Idem
7.	A commercial "base" cat.
8.	Another commercial "base" cat.

The R.O.N. data were calculated from the composition via the Anderson method.⁸⁾ It appears that a strongly reduced H.T. as is apparent from a high olefinicity of the naphtha is only found for amorphous and the US zeolite catalysts. The high H.T. activity which seems characteristic of the MAT masks the differences in R.O.N. as observed in practice between catalysts containing active alumina and those which do not.

The shifts in aromatics, naphthenes, olefins and total paraffins of these cats compared to the amorphous H.A. catalyst are reported in Table 11.

It appears from these data that the increase in aromatic content compared to the HA standard corresponds nicely with the decrease in naphthenes, while the same applies to the olefins and paraffins resp., suggesting that the classical H.T. reaction can explain the changes quantitatively.

HYDROGEN TRANSFER IN PRACTICE

A comparison with the H.T. found in practice is made for the naphtha phase in Table 12 and for the gas phase in Table 13. In both cases it appears that the HT in MAT tests is much more pronounced than in practice as is apparent from the high olefinicity of the commercial naphtha's and the high $C_4^=$ /Tot C_4 ratio's found in the gasphase in FCC U's.

Another striking difference between MAT and practice is the much higher iso/normal ratio found in the MAT, both in the naphtha and in the gasphase. This is illustrated by the data collected in Table 14.

One reason may be that tertiary olefines are much faster converted to paraffines than straight chain olefines, a fact that is well known in literature⁴⁾.

It was also observed in the MAT when analyzing the butylene fraction (Table 15). Unfortunately the iso $C_4^=$ and butene-1 were not separated, thus only the limits of the $iC_4/iC_4^=$ and $nC_4/nC_4^=$ could be determined, indicating a high $iC_4/iC_4^=$ ratio (>4) and a low $nC_4/nC_4^=$ ratio (0.5)

If it is assumed that the ratio paraffines/olefines is 0.5 for straight chain compounds, it would follow that C_3 /Tot. C_3 = 0.65, as is actually found in the MAT for base catalysts. The question remains why the H.T. in the MAT is so much stronger than in practice.

EFFECT OF THE REACTOR TEMPERATURE ON H.T.

A major difference between MAT testing and practice is the reactor temp. which is in the riser rather higher than in the MAT. The average difference could well be of the order of 50-60°C, viz. 483°C vs 530-540°C. Therefore a catalyst containing a normal RE_2O_3 exchanged Y-zeolite as well as some active alumina was tested after 17 hrs steaming at 795°C in the MAT at 483°C and 540°C resp.

The data are reported in Table 16.

Second order rate constants were calculated for the hydrogen transfer reactions using the formula:

$$k = WHSV \times \frac{(1 - C_4^= / Tot C_4)}{(C_4^= / Tot C_4)} = WHSV \times \frac{(Tot C_4 - C_4^=)}{C_4^=}$$

where $(Tot C_4 - C_4^=)$ represents the conversion by HT of the $C_4^=$ olefine fraction formed by cracking.

The data from Table 16 illustrate that the ratio of the second order rate constants of the cracking and hydrogen transfer reactions increases at higher space velocities at constant reactor temp. This ratio also increases at higher reactor temperatures at constant space velocities.

A different coke lay down in the MAT, starting at the top of the bed, which leaves a relatively active catalyst further down might also affect the H.T. activity. In practice the total mass of the catalyst will be rather deactivated at the bottom of the riser already.

H.T. IN PILOT RISER TESTS.

The H.T. observed in a Pilot FCC plant using a catalyst having modest matrix activity by incorporation of active alumina is shown in Table 17.

It appears that the characteristic $C_4^*/\text{Tot.}C_4$ and $iC_4/\text{Tot.}C_4$ ratio's are now the same as observed in practice, which may be caused by the high space velocities (20). A small negative temp. effect is again observed.

CALCULATION OF RATE CONSTANTS FOR THE HT REACTION

First and second order rate constants for the HT reaction in the MAT were calculated for a series of different catalysts (Table 18) using the previous formula for the second order constant. The first order rate constant was calculated via:

$$k = 2.3 \times \text{WHSV} \log \text{Tot } C_4/C_4^*$$

where $\text{Tot } C_4$ represents the concentration at zero time. The results were collected in Table 20. It appeared that the k 's are not really constant but increase with WHSV. This might be caused by the relatively fast H.T. of the tert.olefines.

The average rate constants were plotted in Fig. 2 as a function of the RE_2O_3 content of the catalyst. There is apparently a residual H.T. at zero RE_2O_3 . The H.T. activity increases linearly with RE_2O_3 . Fig. 3 gives a picture of the composition of the gasphase under standard MAT conditions ($T=483^\circ\text{C}$, "Ketjen Feed", $\text{WHSV}=12$, $\text{Cat/Oil}=5$, contact time 50") using a standard zeolite Y catalyst.

The plots were obtained by varying the space velocities. At $\text{WHSV}=12$, the conversion was 68.6% and $C_4^*/\text{Tot } C_4=0.29$, resulting in second order rate constants of 25.5 (kMAT) respectively 29.3 thus $\text{kMAT/kHT}=0.87$. The catalyst was steamed for 17 hrs at 750°C ($a_0 = 2.440$). It will be noted that both olefine fractions pass through a maximum. This is caused by the increased H.T. at decreasing velocities. Calculation of the rate constant serves to eliminate the effect of the conversion/WHSV. In the next chapters only second order rate constants for the HT reactions were used.

EFFECTS OF CATALYST PARAMETERS ON THE RATIO K MAT/KHT OF STEAMED CATALYSTS

Pine 2) proposed that this ratio would depend on the lattice constant a_0 of the zeolite component of the catalysts after steaming. Therefore we plotted the ratio of the rate constant for the cracking reaction (kMAT) respectively for the hydrogen transfer reactions (kHT) and their ratio as a function of the a_0 (figs. 4, 5 and 6 respectively).

16 different catalysts were used, based on once steam calcined zeolites (USY-A), twice steamcalcined (USY-B) and Y-Zeolites. The catalysts had a different RE_2O_3 loading and were steamed at different temperatures. The plots illustrate that widely different activities were found at the same a_0 for both types of reactions.

The zeolite content was different though, which will affect the activities. The ratio of the rate constants will presumably be independent of the variations in zeolite content. It appeared indeed that the ratio depended primarily on a_0 as claimed by Pine.

The two exceptions were steamed at 830°C . It is also noteworthy that the activity of the zero RE_2O_3 catalysts for cracking is generally lower, while the hydrogen transfer rate constants appeared to be lower in all five cases.

The HT activity seems not to depend on a_0 alone, but also on the RE_2O_3 content. Small amounts of RE_2O_3 seem to be sufficient in the 2.423 nm range to boost both activities. It should be kept in mind here that at $a_0 = 2.423$, the zeolite has such a high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (~ 80) that the catalyst can only fix a few tenth percent of RE_2O_3 .

CALCINATION VS STEAMING AT $A_0 = 2.437$

The activities of calcined and steamed catalysts were compared (Table 19). It appeared that calcined catalysts are characterized by very high hydrogen transfer activities, as expressed by the kMAT/kHT ratio. This eliminates the effect of differences in zeolite content between the catalysts. The data suggest that there must be other factors than site density (a_0) which greatly effect the H.T. activity of zeolitic catalysts, like type and strength of the sites.

MECHANISM OF HYDROGEN TRANSFER

The relation between cracking, isomerisation and H.T. is pictured in Fig 7, in which a carbenium ion is the reactive species. Therefore the formation of the carbenium ion might be the rate determining step for the three reactions. The observation that RE increases the rates of both cracking and of H.T. to the same extent for steamed catalysts at the same a_0 , suggests that both reactions share indeed the same rate determining step.

Increasing the site density, viz. a_0 , increases the K HT relative to the cracking rate constant. Perhaps the overall rate of H.T. may be written as:

$$r_{\text{HT}} = k_{\text{HT}} (C^+) (H^-).$$

It is interesting to note that the site density of steamed catalysts based on USY-zeolites is now of the same order as that of amorphous catalysts (Table 20). The calcined zeolites of Table 19 had a much higher HT activity than the steamed RE_2O_3

containing catalyst at the same a_0 . However the cracking activity of the calcined catalysts per percent crystallinity was about the same as that of the steamed catalyst. The drastic decrease in HT was most probably not caused by a reduced rate of formation of carbenium ions but by a reduced supply of hydride ions at the same a_0 , viz site density. This suggests different types or strength of the hydride supplying sites in calcined and steamed zeolites.

TYPE OF ACTIVE SITES NEEDED FOR H.T.

A priori one would assume that two types of sites would be needed for H.T., one site that provides the hydride ions necessary to convert absorbed carbenium ions on the other site by H.T. before they can be cracked. Lewis sites or other sites that may polarize H^+-C^+ bonds (RE ?) may be visualized as hydride suppliers. The other sites absorbing olefins in the form of carbenium ions could be Brønsted sites. Steaming might change the ratio of Brønsted to Lewis sites in a zeolite as well as their relative strength due to a decrease in a_0 .

Picturing H.T. via cation-zeolite sites leads to the question whether a NaY or KY zeolite can be active in HT too. This seems indeed to be the case in the cracking of n-Hexane over KY-zeolites at 500°C⁹⁾ illustrating that a low alkali content is important for suppressing the HT activity of zeolite cracking catalysts as was reported in literature²⁾

LITERATURE REFERENCES

1. P.K. Maher and C.V. McDaniel
U.S. 3.293.192
2. L.A. Pine, P.J. Maher and W.A. Wachter
Ketjen Catalyst Symposium 1984 p.9
3. R. Dean, J.L. Mauleon and W. Letsch
Oil & Gas Journal Oct. 11, p. 168 1983
4. P.B. Venuto and E.T. Habib
Fluid cracking with zeolitic catalysts
Chem.Industries series p. 114
5. B. van Keulen
Ketjen Catalyst Symposium 1984 p.29
6. C.D. Anderson et.al
A new cracking Catalyst for higher octane using ZSM-5
9th Ibero American Symposium on Catalysis Lisbon 1984
7. B.S. Greensfelder and H.H. Voge
Ind. Eng. Chem. 41 (11) p. 2573 (1949)
8. P.C. Anderson
Journal Inst. of Petroleum 58 (560) p.83 1972
9. J. Rabo
Zeolites: Science and Technology
NATO ASI Series E p.291 (1984)

SUMMARY AND CONCLUSIONS

It is shown that gasoline yields, octane numbers, coke and gasmake depend in practice on a large number of factors. In itself well known effects of structural parameters of cracking catalysts and of the reactants on hydrogen transfer are demonstrated via MAT tests. The observed high H.T. activity of commercial catalysts in the standard MAT test in comparison to practice may be ascribed, at least partly, to differences in space velocities and reactor temperatures.

The hydrogen transfer activity of zeolite catalysts was expressed in the form of second order rate constants based on the $C_4^*/Tot C_4$ ratio's.

It was found that the ratio of the rate constants of cracking and H.T. reactions of steamed catalysts depended only on the lattice constant, as required by Pine's concept of H.T. However, both rates increased for RE_2O_3 containing catalysts at constant a_0 suggesting that cracking and H.T. share a crucial rate determining step. Calcined U.S. based catalysts showed a strongly increased H.T. activity compared to a steamed catalyst at the same a_0 suggesting that other factors than a_0 may have a large effect on H.T. reactions too.

ACKNOWLEDGEMENT

I want to thank my colleagues C. Groeneboom, F. van Houtert and R. Moné for their contributions to this presentation.



Table 1

FEED AND PRODUCTS FROM HIGH SEVERITY FCCU OPERATION *

	Wt% of Fresh Feed			
	Feed	Product	Change	%Conv.
H ₂	-	0.06	+ 0.06	
H ₂ S	-	0.49	+ 0.49	
Paraffins	17.24	25.19	+ 7.95	
Cyclo-Paraffins	35.36	7.07	-28.29	80
Mono-Olefins	-	22.20	+22.20	
Cyclo-olefins	-	3.25	+ 3.25	
Dicyclo-olefins	-	0.52	+ 0.52	
Polar compounds	3.62	0.1	- 3.52	97
Mono-aromatics:				
Alkylbenzenes	9.27	16.36	+ 7.09	
Benzocycloparaffins	5.95	0.88	- 5.07	85
Benzodicycloparaffins	5.55	0.76	- 4.79	86
Subtotal	20.77	18.00	- 2.77	
Di-aromatics	13.01	9.41	- 3.74	28
Tri-aromatics	4.11	2.87	- 1.24	30
Tetra-aromatics	1.96	1.55	- 0.41	21
Penta-aromatics	0.78	0.31	- 0.47	60
Benzothiophenes	3.01	2.39	- 0.62	21
Subtotal	23.01	16.53	- 6.48	
Total	100.00%	93.41%		
Coke by difference		6.59		
Calculated coke		6.60		

* Feed is 1.1004 °F E.P. Gas Oil
Taken from Ref. 3

Table 2

EFFECT OF FEED DENSITY ON R.O.N.

Feed d.	R.O.N.	
	Cat.A	Cat.B
0.89	89.5	91.0
0.91	90.5	92.5
0.92	91.0	-

Cat.A = Commercial cat.

Cat B = Commercial Cat. containing active alumina.



Table 3

EFFECT REACTOR TEMPERATURE ON R.O.N.

EFFECT OF REACTOR TEMP.:

Reactor Temp.	515°C	525	535
L.N. R.O.N.	92.0	92.3	92.7
FIA : O	47.2%	45.2%	45.3%
P + N	46.8	46.6	44.8
A	6.0	8.2	9.9
H.N. R.O.N.	89.5	92.2	95.0
FIA : O	16.9	15.5	10.3
P + N	30.6	28.0	24.0
A	52.5	56.5	65.7

N.B.

d FEED kg/m³ 920.5 920.3 920.7

CATALYST Standard commercial cat.

Gas Wt%	17.8	19.5	22.4
Naphta Wt%	45.4	45.9	44.1
LCO Wt%	19.3	17.4	16.6
CLO Wt%	12.6	12.1	11.1
Coke Wt%	4.9	5.1	5.2
Conversion Wt%	68.9	70.5	72.3

CONCLUSION

- o R.O.N. increases at higher R.T. :
- o Shift of aromatics from LCO/CLO to Naphta
- o Effect H.T. ?



Table 4

EFFECT STRUCTURE ON R.O.N.

<u>CHAIN LENGTH PARAFFINS</u>		DECREASES WITH CHAIN LENGTH
N-Butane	94	
N-Pentane	62	
N-Hexane	25	
N-Heptane	0	
<u>BRANCHING</u>		INCREASES VS P
2 Methylhexane	45	
2.3 Dimethylpentane	91	
<u>OLEFINS</u>		INCREASES VS P
Pentene - 1	91	
Hexene - 1	76	
Hexene - 2	93	
<u>BRANCHED OLEFINS</u>		INCREASES VS N-OLEFINS
2 Methylpentene-2	98	
2 Methylhexene-2	92	
2 Methylheptene-2	75	
<u>CYCLOPARAFFINS</u>		INCREASES VS P
Cyclopentane	104	
Cyclohexane	83	
Cycloheptane	39	
Methylcyclopentane	107	
Methylcyclohexane	91	
Ethylcyclohexane	46	
<u>CYCLO OLEFINS</u>		INCREASES ONLY VS CYCLO-P AT LONGER SIDE CHAIN
Cyclopentene	93	
Cyclohexene	84	
Methylcyclopentene	94	
Methylcyclohexene	89	
Ethylcyclohexene	86	
<u>AROMATICS</u>		INCREASES VS CYCLO-P ALSO AT C ₂ -SIDE CHAINS
Benzene	120	
Toluene	120	
Ethylbenzene	107	
Xylenes	115	
C-9, C-10 aromatics	110	



Table 5 *

- EFFECT ADDITION FRESH ZSM-5 CONTAINING CAT.C₃ + C₄ : + 1.9 vol.%

Gasoline : - 2.2 vol.%

R.O.N. : + 4.5

M.O.N. : + 2.2

- AFTER ADDITION STOPPED:C₃ + C₄ : 0.9 vol.%

Gasoline : - 1.3 vol.%

R.O.N. : + 5.2

M.O.N. : + 2.1

CONCLUSION:

- Fresh ZSM-5 cracks N-paraffins

Anderson: - Old ZSM still isomerizes N-paraffins and
N-olefins

* Taken from Ref.6



Table 6

ZEOLITIC VS AMORPHOUS CATALYST

		1960 Amorphous (HA)	1970 Zeolite in Amorphous matrix	1974/5 Improved Gel matrix	1978 High Density low SA matrix
MAT Activity		53	60-70	60-70	70-80
Conversion	%wt	65%			
Coke on feed	%wt	7.8	6.2	5.5	4.5
Gasoline yield	%wt	40	43.5	44.5	46.5
Total Gas	%wt	18.0	16.0	15.0	14.0
C ₃	%wt	1.3	1.4	1.4	1.3
C ₃ ⁼	%wt	4.0	3.2	3.1	2.8
C ₄	%wt	6.0	6.0	5.6	5.7
C ₄ ⁼	%wt	4.5	3.5	3.4	2.9
C ₄ ⁼ /Tot.C ₄		0.42	0.37	0.38	0.34
C ₃ ⁼ /Tot.C ₃		0.75	0.70	0.69	0.68

Zeolite Cats: - less coke
 - less gas
 - more gasoline
 - less H.T.



Table 7

EFFECT OF RE₂O₃ LOADING-OF-Y-ZEOLITE
(MAT-DATA)

	Cat. A	Cat. B
RE ₂ O ₃	Base	lower
% Zeolite	Base	higher
Conversion	68.6	66.1
C ₁	0.46	0.38
C ₂	1.12	0.73
C ₃	1.64	1.15
C ₃ ⁼	3.06	3.10
iC ₄	5.36	4.54
nC ₄	1.62	1.17
C ₄ ⁼	2.87	3.20
Gas	16.2	14.2
Gasoline	46.9	47.8
L.CO	20.6	22.7
Coke	5.5	3.9

All data in wt%.

C ₃ ⁼ /Tot.C ₃	0.65	0.73
C ₄ ⁼ /Tot.C ₄	0.29	0.36
iC ₄ /Tot.C ₄	0.59	0.51

Reduction of RE₂O₃ :
 o Reduces H.T. activity/stability
 o Less coke
 o Lower activity/stability

Table 8

EFFECT OF ACTIVE ALUMINA ON H.T.

Catalyst	A	B	C
Active Al ₂ O ₃	-	medium	high
Conversion:	68%	delta	delta
C ₃	1.64	1.23	-0.41
C ₃ ⁼	1.64	3.42	+0.36
iC ₄	5.36	4.82	-0.54
nC ₄	1.62	1.11	-0.46
iC ₄ + nC ₄		-1.00	-1.53
C ₄ ⁼	2.87	3.73	+1.19

All data in wt%.

C ₃ ⁼ /Tot.C ₃	0.65	0.73	0.79
C ₄ ⁼ /Tot.C ₄	0.29	0.38	0.44

- Active Al₂O₃ reduces H.T.
- Increase (delta) in olefins corresponds with decrease in paraffins.

Table 9

EFFECT OF ACTIVE ALUMINA (CAT.B) ON SELECTIVITY

Catalyst	A	B
Steaming	17 h 795°	17 h 795°
H ₂	wt% 0.04	0.06
C ₁	0.40	0.39
C ₂	1.07	0.98
C ₃	1.34	1.02
C ₃ ⁼	3.23	3.34
iC ₄	4.85	4.37
nC ₄	1.34	1.04
C ₄ ⁼	3.22	3.60
Gas	wt% 15.5	14.8
Gasoline-216°	46.2	46.6
LCO-347	20.7	22.1
Residue	12.2	10.9
Coke	5.4	5.6
Conversion	Wt% 67.1	67.0

- Active alumina gives:
- o Less gas
 - o More Coke
 - o More LCO
 - o Bottoms conversion

(MAT Data)

Table 10

COMPOSITION OF NAPHTA - M.A.T.

CAT.NR.*)	nP	iP	OLEF.	NAPHT.	A<C8	A>C9	SUM	RON
1	2.6	29.6	18.8	14.4	8.4	26.0	99.8	93.3
2	2.2	32.4	15.7	14.5	7.8	27.0	99.6	92.4
3	3.0	39.2	10.0	10.2	10.0	27.3	99.7	90.2
4	2.8	41.9	8.7	9.8	9.7	26.9	99.8	89.8
5	2.8	39.5	8.6	11.0	9.0	29.0	99.9	89.6
6	2.8	40.5	7.9	9.6	10.2	28.9	99.9	89.6
7	2.9	40.7	7.9	10.8	10.1	27.4	99.8	89.3
8	3.3	40.6	7.6	9.2	10.3	28.0	99.0	88.6

All data in Wt%

Table 11

HYDROGEN TRANSFER IN NAPHTA PHASE

Catalyst	1	2	3	4	5	6	7	8
A tot.	34.2	34.8	37.3	36.7	38	39.1	37.5	38.3
P tot.	32.2	34.6	42.2	44.7	42.3	43.3	43.6	43.9
Delta A Base	0.4	3.1	2.3	3.6	4.7	3.1	3.9	-Delta N= +Delta A
-Delta N Base	-0.1	4.2	4.6	3.4	4.8	3.6	5.2	
-Delta O Base	3.1	8.8	10.6	10.2	10.9	10.9	11.2	-Delta O= +Delta P
Delta P Base	2.3	10.0	12.5	10.1	11.1	10.6	10.7	

All data in Wt%

o Illustrating: $3 O + N \rightarrow 3 P + A$

Table 12

NAPHTA COMPOSITIONS
M.A.T. VS COMMERCIAL DATA*)

	M.A.T.	A	B
n-P	2.8	6.84	4.2
i-P	40.5	28.72	19.6
O	7.9	30.63	24.85
N	9.6	7.45	11.30
A	39.1	28.9	33.46

*) Cat 6 from Table 10

o Commercial naphtha contains more olefins.

Table 13

H.T. IN PRACTICE

FCC U	Cat.*)	C ₃ /Total C ₃	C ₄ /Total C ₄	iC ₄ /Total C ₄	C ₃ /C ₄	d _{feed}	Conversion
1	6	0.71	0.59	0.29	-	914	64.1%
2	7	0.72	0.53	0.33	-	910	72
3	7	0.72	0.57	0.32	0.65	923	65
4	7	0.68	0.45	0.38	-	874	70
5	7	0.73	0.62	0.27	0.85	955	51
6	-	0.78	0.63	0.32	-	912	67
7	-	0.73	0.60	0.28	-	-	61
8	-	0.73 0.72	0.60 0.43	0.28 0.43	- 0.61	-	61 72
9	-	0.64	0.43	0.43	0.61	-	70.6
MAT	7	0.65	0.30	0.54	0.48	927	68.6

*See Table 12

In practice:

- o More olefins
- o Less Isomerisation
- o Higher C₃/C₄

Table 14

	M.A.T. 483°C	Commercial Products	Thermodynamic Eq. Constant (500°C)
$C_4^=$ /Tot. C_4	0.30	0.60	-
iC_4 /Tot. C_4	0.54	0.30	-
iP/nP in naphta	10-15	5	1-2
<hr/>			
iC_4/nC_4	3-5	-	1.7
$nC_4/nC_4^=$	0.5*	-	very large
$iC_4/iC_4^=$	>4*	-	very large

- o A high H.T. as in MAT suggests more isomerisation
- o Iso/N ratio's in cat.cracking are often determined by kinetics not by thermodynamic equilibria
- o Idem for Paraffin/Olefin ratio's

* See table 15

Table 15

$iC_4/iC_4^=$ and $nC_4/nC_4^=$ ratio's in the MAT (483°C).

Catalyst	A	B	C
Conversion Wt%	75	70	75
$C_3^=$ /Tot C_3	0.72	0.71	0.73
$C_4^=$ /Tot C_4	0.32	0.36	0.33
iC_4 /Tot C_4	0.54	0.54	0.54
$iC_4/iC_4^=$	>4.2	>3.7	>4.3
$nC_4/nC_4^=$	0.42-0.71	0.45-0.66	0.37-0.63

- Tert.olefins are preferentially converted by H.T. to the corresponding iso-paraffins.

Table 16

EFFECT OF REACTOR TEMP. AND WHSV IN THE M.A.T.

RT (°C)	483	540	540
WHSV	12	12	24
Conversion	65.0	71.8	64.9
C_3	1.13	2.12	1.00
$C_3^=$	3.20	5.16	4.61
iC_4	4.28	5.12	3.18
nC_4	1.12	1.72	0.86
$C_4^=$	3.45	5.25	5.89

All data in Wt%

$C_3^=$ /Tot C_3	0.79	0.71	0.82
$C_4^=$ /Tot C_4	0.39	0.43	0.59
k MAT	22.2	30.5	44.4
k HT (2nd)	18.9	15.9	16.6
k MAT/k HT	1.17	1.9	2.67

o k MAT/k HT increases with Reaction Temp. and WHSV.

Commercial Catalyst containing active alumina



Table 17

PILOT RISER DATA

Catalyst: Commercial cat. containing active alumina
(17 hrs/795°C)

Reaction Temp.	515°C	530°C
WHSV	20	20
C/O	6	6
Conversion	67.1	69.3
H ₂		
C ₁	0.67	0.87
C ₂	1.15	1.42
nC ₃	0.70	0.81
C ₃ ⁼	4.67	5.03
iC ₄	2.52	2.45
nC ₄	0.54	0.63
C ₄ ⁼	5.14	5.7
Total gas	17.05	18.73
Gasoline	45.68	45.92
Coke	4.32	4.66

All data Wt%

C ₄ ⁼ /Tot C ₄	0.62	0.65
iC ₄ /Tot C ₄	0.30	0.28

o The ratio's are about the same as in practice.



Table 18

CALCULATION OF RATE CONSTANTS FOR HT
FROM M.A.T. DATA, 540°C AFTER 17 HRS
STEAMING AT 795°C

Catalyst Nr.	1	2	3	4
WHSV	12	12	12	12
C ₄ ⁼ /C ₄	0.67	0.63	0.54	0.43
k ₁	4.8	5.5	7.4	10.1
k ₂	5.9	7.0	10.2	15.9
WHSV	24	14.4	24	24
C ₄ ⁼ /C ₄	0.67	0.63	0.68	0.59
k ₁	5.5	5.7	9.2	12.6
k ₂	6.4	7.0	11.2	16.7
WHSV	36	36	36	48
C ₄ ⁼ /C ₄	0.81	0.78	0.73	0.69
k ₁	7.4	8.8	11.3	17.8
k ₂	8.4	11.3	13.3	21.5
k ₁ average	5.9	6.7	9.3	13.5
k ₂ average	6.9	8.4	11.5	18.0

Table 19

Catalyst	EFFECT OF STEAMING VS CALCINATION				
	A		B		C
Zeolite	USY		USY		Y
%RE ₂ O ₃	0		0.6		2.4
%Na ₂ O	0.25		0.22		0.35
Treatment	Calc.	Steam	Calc.	Steam	Steam
Temp. °C	600	750	600	750	795
Time (hrs)	1	17	1	17	17
a ₀ nm	2.437	2.424	2.436	2.426	2.437
SA	217	180	227	190	89
%X	24	24	24	24	28
k MAT	78	14.7	76	24	22
C ₄ ⁼ /Tot C ₄	0.16	0.63	0.16	0.53	0.39
k HT (2nd)	126	7.0	127	10.6	18.8
k MAT/k HT	0.62	2.1	0.60	1.7	1.17

- o Calcined catalysts have a very high H.T. activity
- o The effect of 0.6% RE₂O₃ is neglectable for the calcined cats
- o Steaming destroys most of the activity both for cracking and H.T.

Table 20

	SITE DENSITIES OF ZEOLITES VS AMORPHOUS SILICA-ALUMINA'S			
	SA	a(nm)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Nr of sites x 10 ²⁰ /g
REY	800	2.468	5.0	7
USY	600	2.429	30	1.1
USY	600	2.423	80	0.4
At 25% USY	150	2.423	80	0.1
Amorphous 100 HA (Eq.Cat)	-	-	5	0.1

USY based catalysts have roughly the same site density as amorphous catalysts.

FIGURE 1

FUEL GAS MAKE VS DELTA H CAT. CIRC.

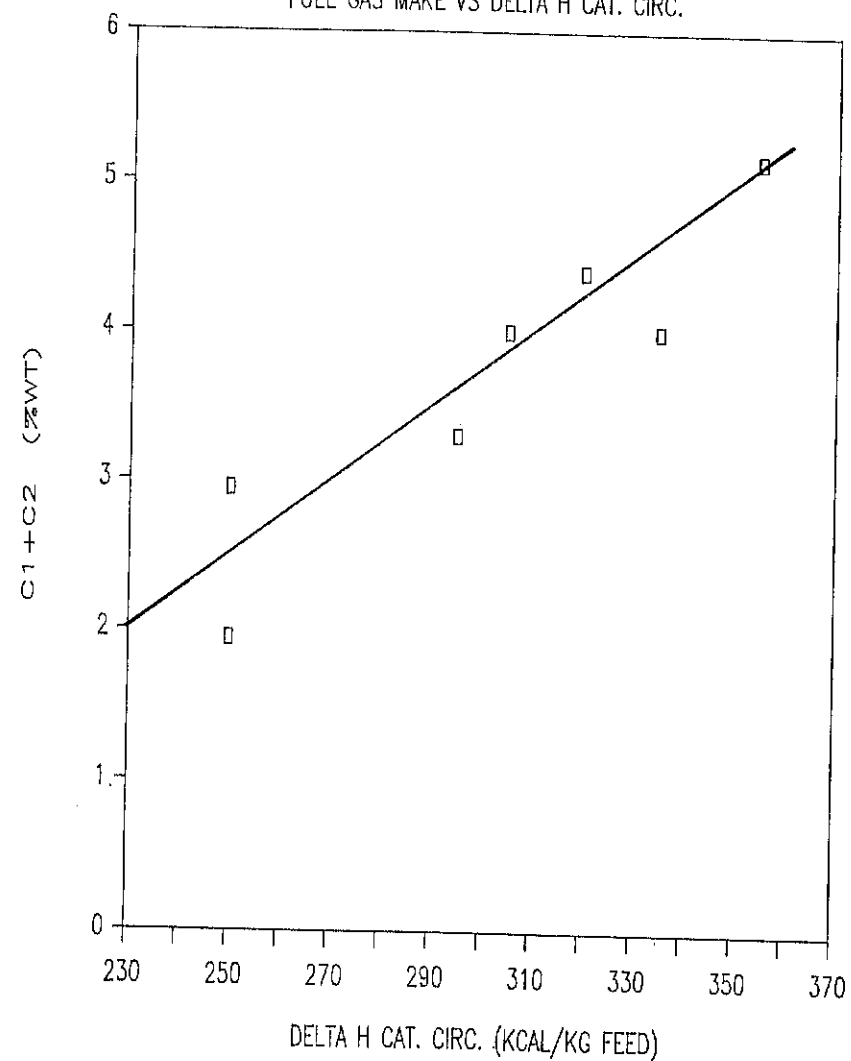


FIGURE 2

RATE CONSTANTS FOR H.T. FROM MAT 540°C

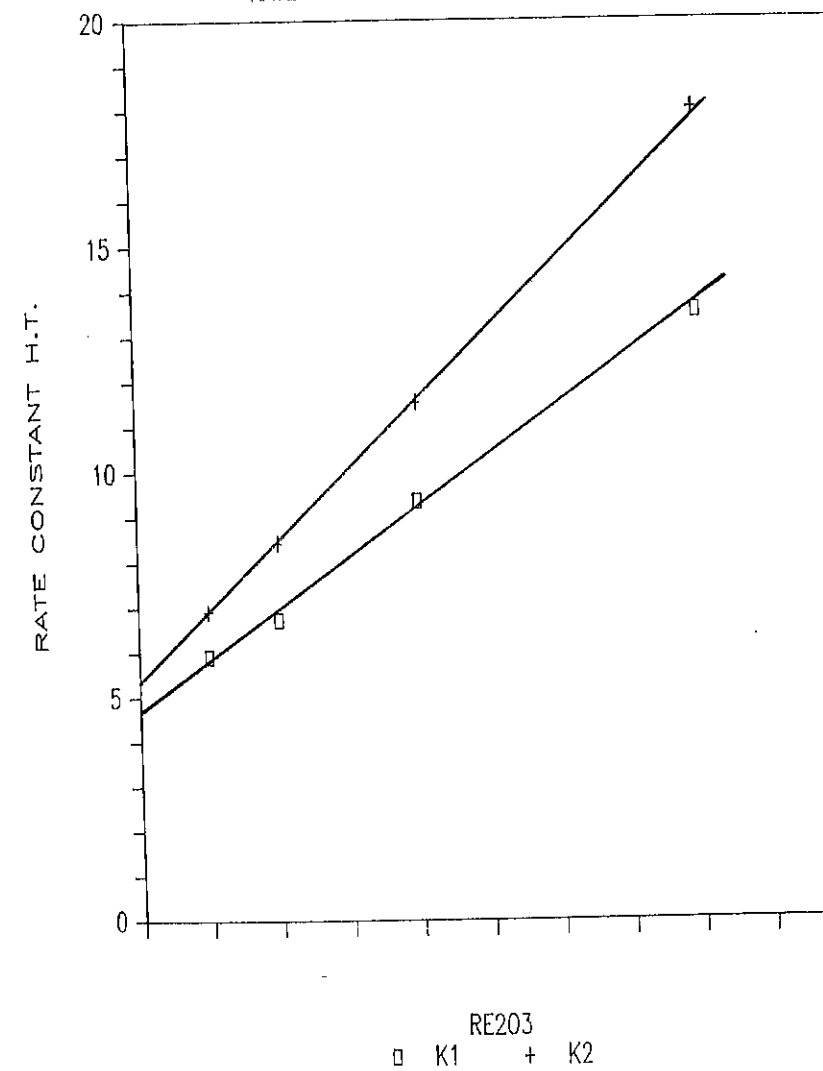


FIGURE 3
COMPOSITION OF GAS PHASE IN MAT

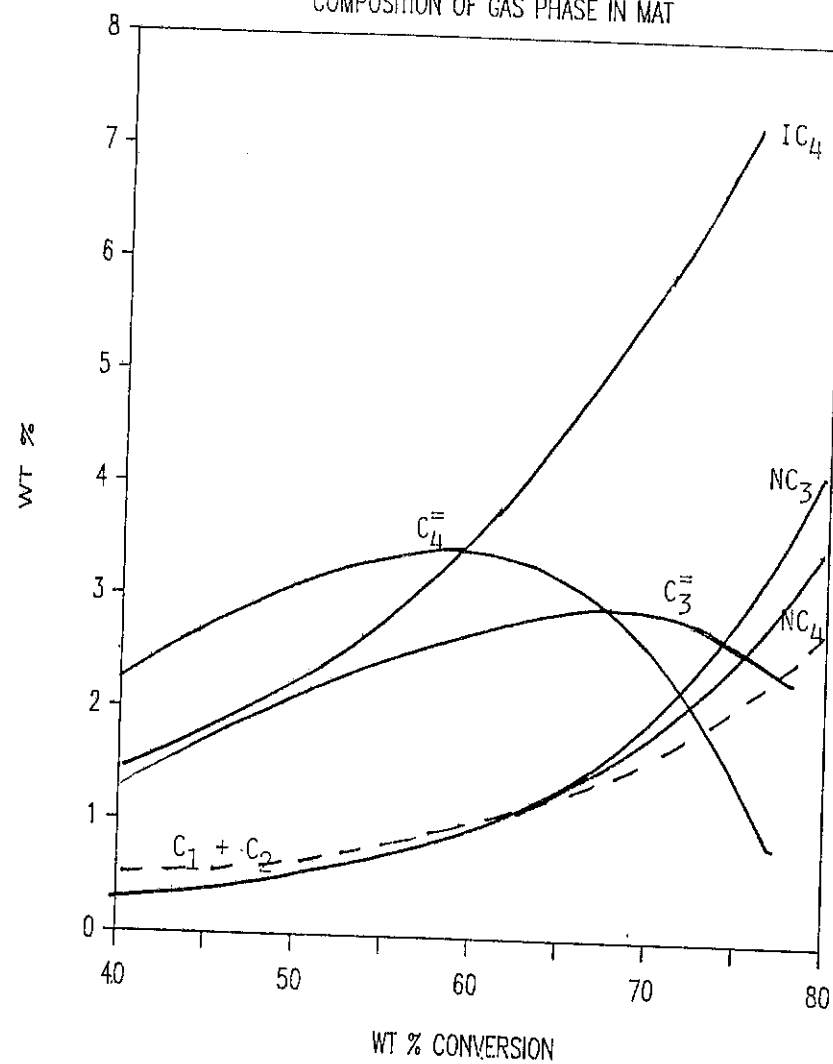


FIGURE 4
K MAT VS A O

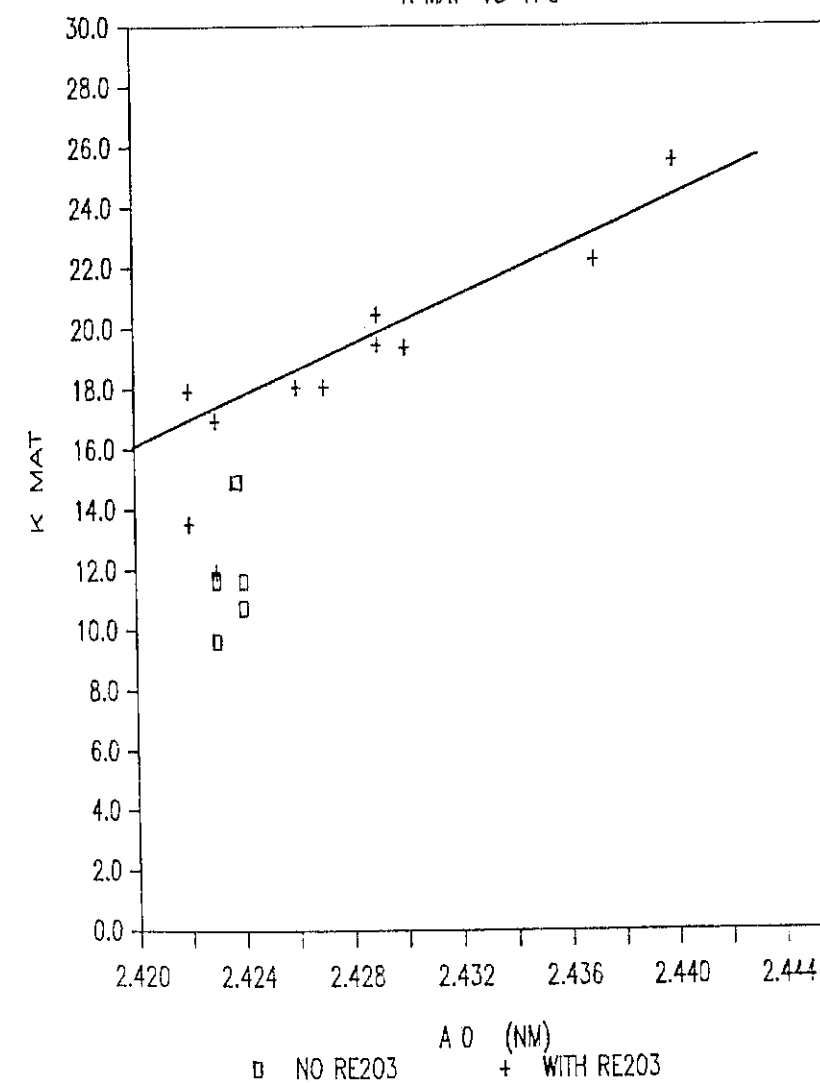


FIGURE 5

K H.T. VS A 0

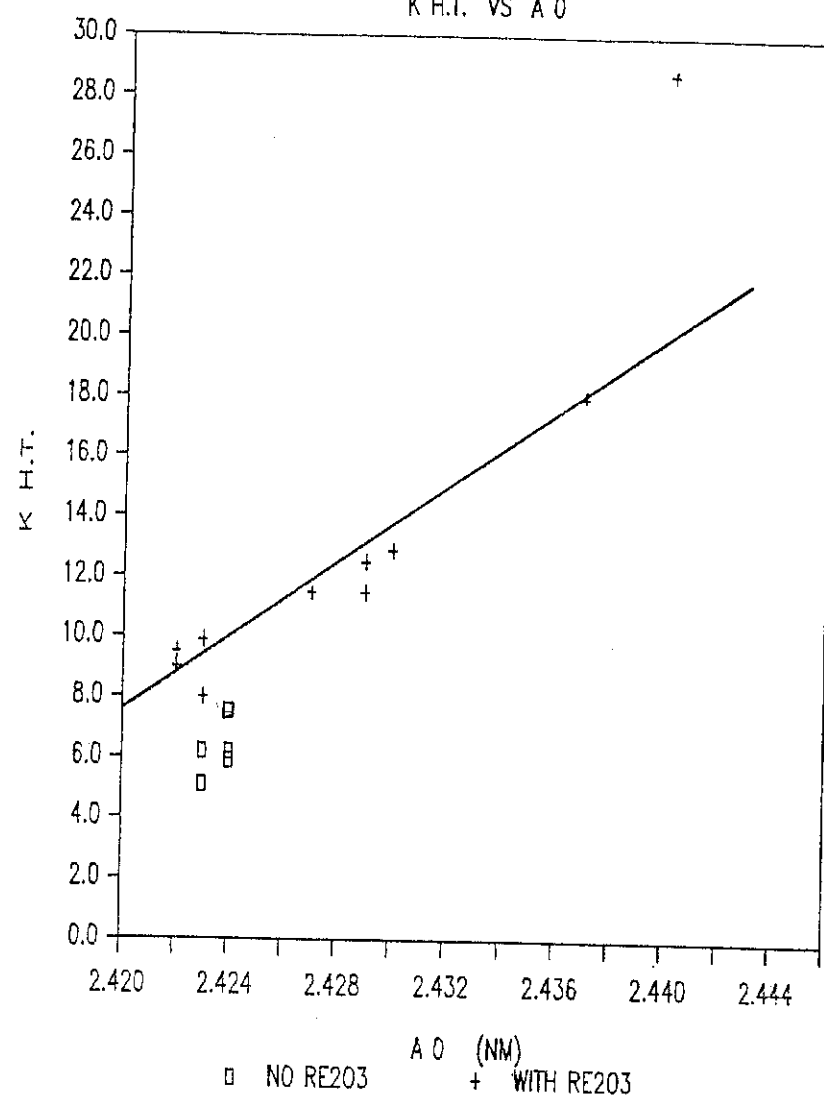


FIGURE 6

RATIO K MAT/K H.T. (2 nd) VS A 0

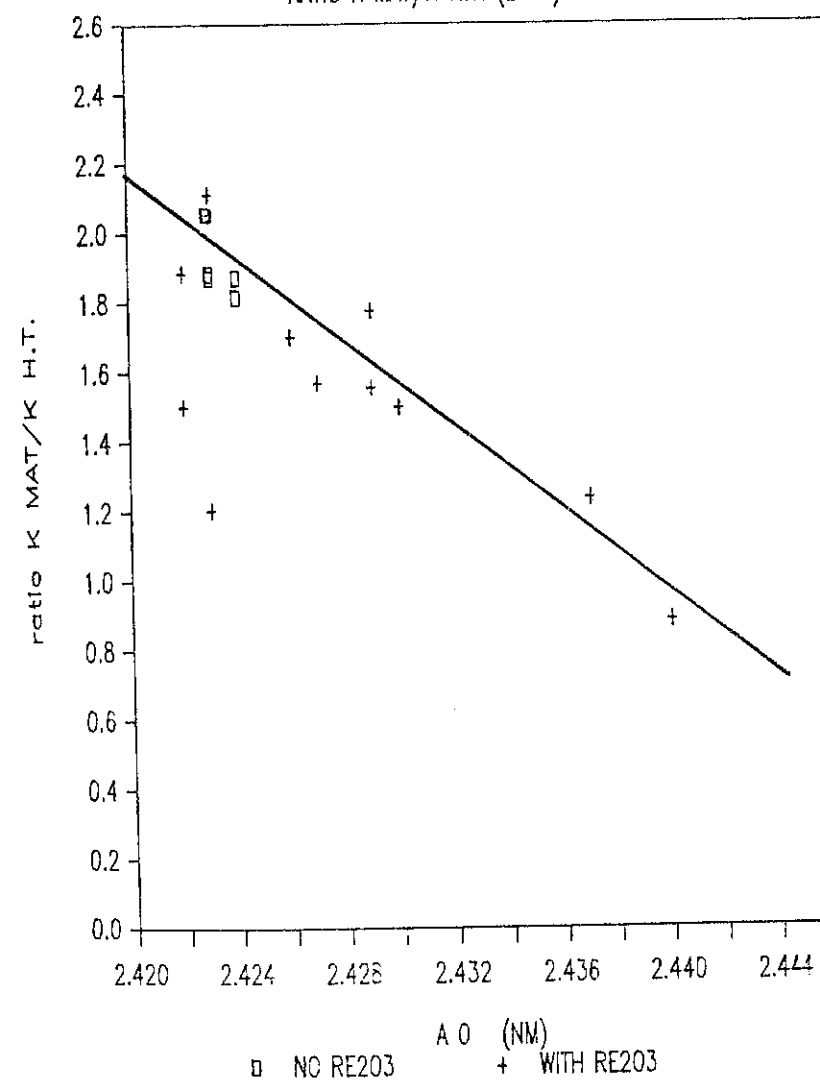
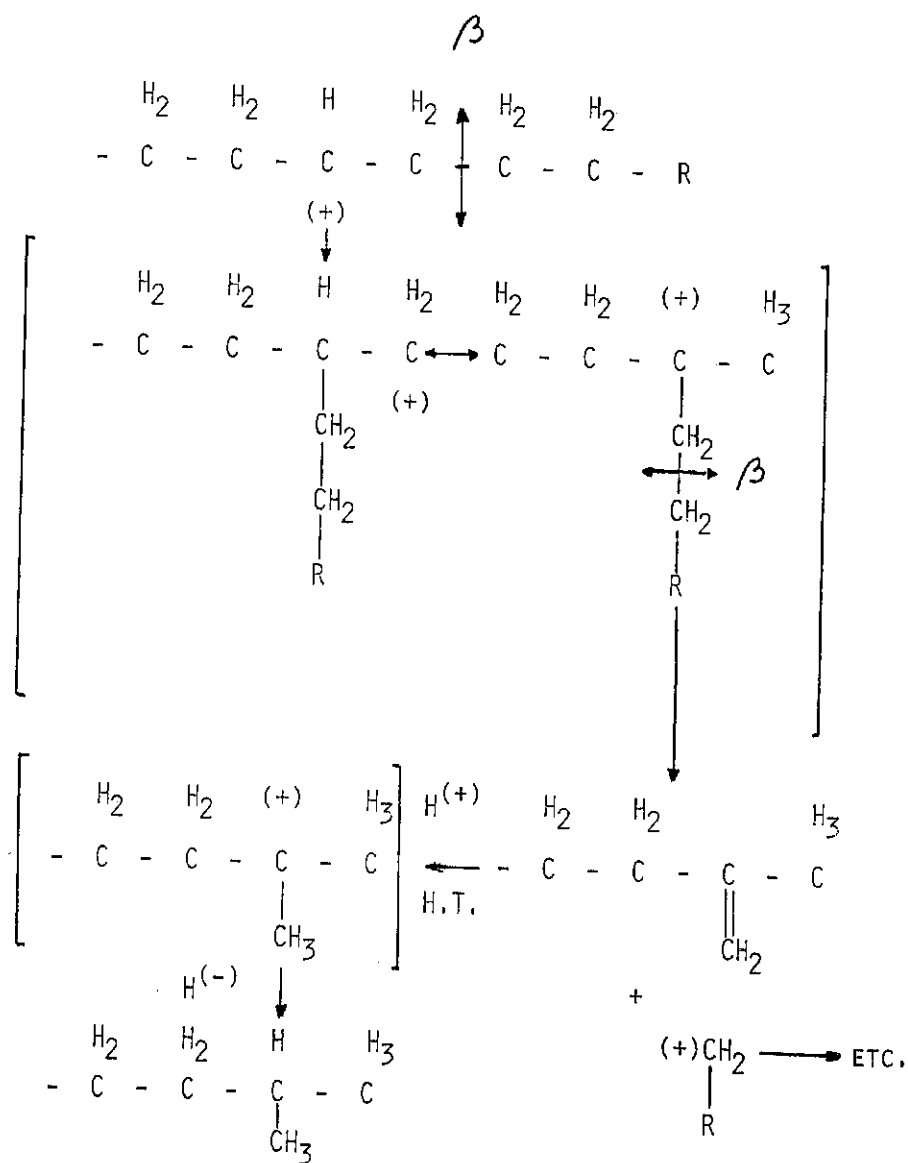


FIG. 7

β - CRACKING, ISOMERISATION AND HYDROGEN TRANSFER



3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

HIDROCRaqueo suave de GASOLEOS DE VACIO PESADOS PARA LA PRODUCCION DE DESTILADOS MEDIOS

Alfredo Morales, Armando Salazar Guillen y Edilberto Rodríguez
INTEVEP, S.A., Departamento de Desarrollo de Procesos,
Apartado 73246, Caracas 1070A, Venezuela

RESUMEN

El hidrocraqueo suave (MHC) es una alternativa económicamente atractiva, para convertir gasóleos de vacío a destilados medios. Este proceso es selectivo hacia la formación de diesel de alta calidad y puede ser aplicado en las refinerías usando las unidades de HDS. Este trabajo discute los criterios para maximizar los beneficios económicos del MHC usando catalizadores convencionales de HDS y diferentes cargas. Los resultados demuestran que es factible operar las unidades HDS bajo condiciones de MHC, sin incrementar la inversión del refinador. Existe un compromiso entre tiempo de vida del catalizador vs tipo de carga y velocidad espacial, que limita la operación y sólo un balance económico le permitirá al refinador decidir sobre el particular. Por otra parte, se demuestra que el uso de catalizadores de hidrocraqueo en MHC, el ciclo de operación es hasta 2.4 veces menor que cuando se usan catalizadores convencionales de HDS operados bajo MHC.

INTRODUCCION

Muchos refinadores a nivel mundial han determinado que el hidrocraqueo suave (MHC) es una alternativa para convertir gasóleos pesados a destilados medios, los cuales han incrementado en demanda [1,2]. La posibilidad de aplicar esta tecnología en las unidades de HDS existentes, usar diferentes tipos de cargas y la selectiva formación de diesel de alta calidad [3], dan al proceso MHC alta versatilidad operacional. En la actualidad, el 67% de las unidades de HDS en Japón, el 42% de las unidades de HDS en Europa Occidental y el 10% de las unidades en USA, han modificado el modo operacional hacia el MHC, lo cual demuestra la importancia de este proceso a nivel mundial [3].

En el caso particular de Venezuela, las unidades HDS de nuestras refin-
 rías operan en la modalidad HDS para la producción de fuel oil de bajo azufre
 (LSFO); sin embargo, nuestros refinadores están estudiando con sumo interés la
 posibilidad de implementar la modalidad MHC a corto plazo, ya que el diferen-
 cial de precios de 4 US\$/bbl entre el LSFO (30 US\$/bbl) y los destilados me-
 dios (34 US\$/bbl) puede producir un retorno sobre los 14 millones de dólares
 al año, adicionales, para una operación de 20.000 bbl/dc [1,3].

Los objetivos del presente trabajo son los de estudiar las condiciones
 operacionales del proceso MHC, usando diferentes tipos de cargas y catalizado-
 res convencionales de HDS del tipo CoMo-Al₂O₃ y NiMo-Al₂O₃; determinar el
 tiempo de vida de los catalizadores, con el fin de maximizar la producción de
 destilados medios y optimizar los beneficios económicos de la operación y
 comparar los resultados obtenidos cuando se usa en el proceso catalizadores de
 hidrocrackeo.

PARTE EXPERIMENTAL

Catalizadores

En la Tabla 1, se presentan las propiedades físicas y químicas de tres

TABLA 1. Propiedades de los catalizadores.

PROPIEDADES	CATALIZADORES HDS			CATALIZADORES HIDROCRACKEO	
	A	B	C (INTEVEP)	D	E
MoO ₃ , % p	14.6	15.5	15.6	19.5	16.0
CoO, % p	3.9	4.7	-	-	-
NiO, % p	-	-	4.9	2.2	4.3
Promotor	No	No	Si	Si	Si
Area, m ² /g	190	270	190	201	150
Volumen de poros, cc/g	0.61	0.54	0.54	0.34	0.45
BCS, kg/cm ²	15	11.4	14.6	15.9	14.8

catalizadores convencionales de HDS, que podríamos definir como catalizadores
 de la primera generación de MHC. Los catalizadores A y B son de composición
 CoMo-Al₂O₃ y el catalizador C es del tipo NiMo-Al₂O₃. Los catalizadores D y E
 son catalizadores de hidrocrackeo.

Alimentaciones

Se emplearon dos tipos de cargas, cuyas propiedades se resumen en la
 Tabla 2. La carga I es un gasóleo de vacío convencional con alto contenido de
 azufre, nitrógeno y aromáticos, mientras que la carga II es un gasóleo no con-
 vencional con alto contenido de craqueados. (Ver diferencia en N° de bromo,
 carbón conradson y nitrógeno entre cargas I y II).

TABLA 2. Propiedades de las alimentaciones.

PROPIEDADES	METODO	I	II
Gravedad API	ASTM-D1298	17.4	18.2
Viscosidad, 140°F, cSt	ASTM-D445	43.8	18.2
Carbón Conradson, % p	ASTM-D189	0.19	0.35
Azufre, % p	Rayos X	2.18	2.08
Nitrógeno, ppm	ASTM-D3228	1170	2116
Destilación simulada, °C	ASTM-D2887		
C ₅ - 180°C		-	-
180 - 370°C		22	23.6
370°C+		78	76.4
N° de Bromo	ASTM-D1159	5	13
Aromáticos	Cromatografía	62.18	62.26

Planta y condiciones experimentales

Las pruebas de desactivación acelerada fueron realizadas en una unidad de
 lecho fijo, con flujo continuo gas/líquido. La carga fresca y el hidrógeno
 son mezclados y precalentados antes de entrar al reactor isotérmico. El reac-

tor es un tubo de acero inoxidable de un metro de largo y dos centímetros de diámetro interno, para garantizar una buena fluodinámica y maximizar la utilización del catalizador, el reactor es cargado con un lecho diluido de catalizador (60 cm³) y carborundum (90 cm³). Los catalizadores de hidrocrackeo fueron evaluados en lechos combinados, donde el catalizador "B" se colocó en el tope del reactor.

Las condiciones experimentales fueron escogidas de tal forma que se pudiera evaluar la influencia de las variables más importantes de operación sobre la desactivación y obtener de esta manera los parámetros cinéticos requeridos por el modelo para realizar la estimación de vida de los catalizadores. Todos los catalizadores fueron presulfurados durante 8 h usando un programa de temperatura desde 230°C hasta 330°C; 400 psig de presión total y LHSV = 2 m³/m³.h, y un gasóleo atmosférico conteniendo 2% en peso de azufre, añadido como CS₂.

RESULTADOS Y DISCUSION

Evaluación inicial de catalizadores

En la Fig. 1, se presentan los resultados obtenidos de las actividades catalíticas de HDS y conversión de la fracción 370°C⁺ de los catalizadores antes mencionados. Los tres catalizadores de HDS fueron evaluados usando la carga I y el catalizador B fue además evaluado usando la carga II, con el fin de estudiar la influencia del tipo de carga sobre las actividades catalíticas. Las condiciones del ensayo fueron: T = variable; P = 750 psig; LHSV = 1 m³/m³.h y relación H₂/carga = 300 Nm³/m³. Los catalizadores D y E se evaluaron bajo las mismas condiciones operatorias pero se usó solamente la carga II.

Los catalizadores A y B presentan la mejor actividad HDS usando la carga I (convencional) mientras que el catalizador C presenta la mejor actividad en conversión de la fracción 370°C⁺ a destilados medios. Estos resultados han sido discutidos en la literatura [4, 5], donde se ha establecido la mejor performance de los catalizadores CoMo-Al₂O₃ en HDS que los catalizadores NiMo-

Al₂O₃ en el hidrotratamiento de las fracciones de origen petrolero. El catalizador C posee mayor actividad en conversión ya que posee mayor acidez que los catalizadores A y B [6]. Por otra parte, evaluando el catalizador B con la carga II (no convencional) se pone en evidencia la existencia de un efecto del tipo de carga usada en el proceso, sobre la actividad HDS y conversión. En efecto, las temperaturas para lograr 95% de HDS y 20% de conversión de la fracción 370°C⁺ usando la carga I fueron de 365 y 385°C respectivamente, mientras que usando la carga II y similares condiciones operatorias las temperaturas fueron de 383 y 400°C.

Los catalizadores de hidrocrackeo D y E en lechos combinados y usando la carga más refractaria II, presentan una ligera disminución en la temperatura de arranque de la operación cuando se les compara con el catalizador B en un solo lecho. En efecto, los lechos combinados B/D y B/E arrancan a una temperatura (dos) grados centígrados menor que la temperatura de arranque del catalizador B, para alcanzar 20% de conversión de la fracción residual.

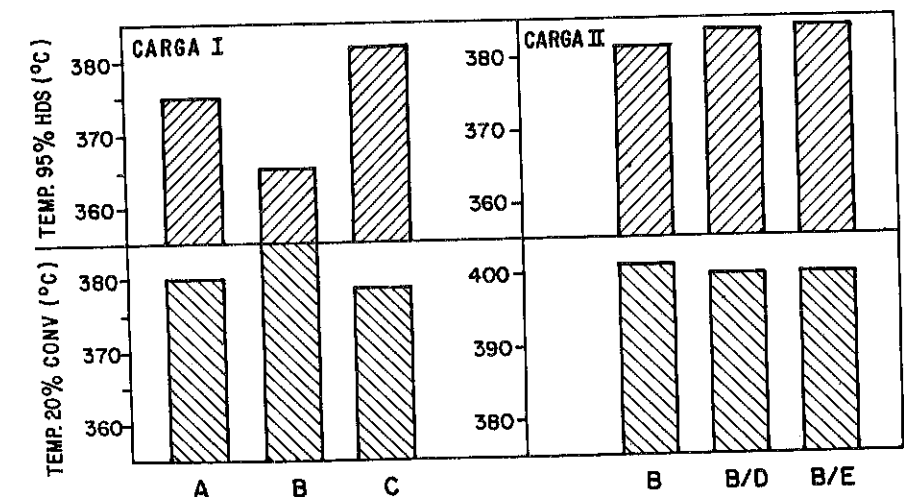


Fig. 1. Actividades iniciales de los catalizadores
(T=variable; P=750 psig; LHSV=1h⁻¹ y H₂/GOV=300 Nm³/m³)

Simulación del proceso MHC

Para evaluar el tiempo de vida de los catalizadores operando bajo condiciones de hidrocrackeo suave se realizó un programa de simulación a partir de un modelo de desactivación acelerada. El programa requiere como información las condiciones de operación de la planta, las constantes cinéticas de las reacciones de HDS, HDN y, de conversión y la cinética de desactivación para cada reacción particular. El programa puede operar bajo estas modalidades: 1) temperatura constante; 2) hidroconversión constante; 3) HDS constante y 4) combinaciones de las tres primeras modalidades. El programa produce información en los siguientes aspectos: programa de temperatura de operación para la modalidad deseada; grado de hidroconversión, HDS y HDN en función del tiempo; rendimiento de diversos cortes y tiempo de vida del catalizador y consumo de hidrógeno. Con el fin de maximizar los beneficios económicos en una operación MHC, se realizó la simulación del proceso, usando los tres catalizadores anteriores, las dos cargas y los siguientes criterios mínimos de selección:

1. Mantener los requerimientos de azufre en el producto.
2. Mantener 20% de conversión de la fracción 370°C+.

Tiempo de vida y calidad de productos

En las Figs. 2 y 3, se presentan los resultados obtenidos de simulación del proceso MHC. En la Fig. 2, los catalizadores A y C fueron evaluados usando la carga I (convencional) bajo las condiciones: $P = 750$ psig; $LHSV = 1 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ y relación $\text{H}_2/\text{GOV} = 300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, además el catalizador C fue evaluado a $LHSV = 0.7 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ a fin de estudiar el efecto de la velocidad espacial sobre el ciclo de operación. En la Fig. 3, el catalizador B fue evaluado usando las cargas I y II bajo las condiciones: $P = 750$ psig; $LHSV = 0.5 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ y una relación $\text{H}_2/\text{GOV} = 300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, con el fin de estudiar la influencia del tipo de carga sobre el tiempo de vida.

La operación se inicia a la temperatura mínima para obtener 20% de conversión de la fracción residual, manteniendo la especificación de azufre

(mínimo 90% de HDS), mediante incrementos graduales de temperatura para mantener la producción de LSFO. El tiempo de vida del catalizador estará determinado al alcanzar la máxima temperatura del reactor, en este caso 405°C.

Los resultados demuestran que los tiempos de vida de los catalizadores C, y A (con la carga I) y condiciones operatorias similares son de 13 y 17 meses respectivamente (Fig. 2), en cuyo período se mantienen los requerimientos de azufre del producto y 20% de conversión de la fracción 370°C+ a destilados medios. Por otra parte, se puede observar que el catalizador C trabajando a menor LHSV puede incrementar su ciclo de operación hasta 26 meses. El catalizador B tiene un tiempo de vida de 27 meses usando la carga I (convencional) y un tiempo de vida de 11 meses usando la carga II (no convencional).

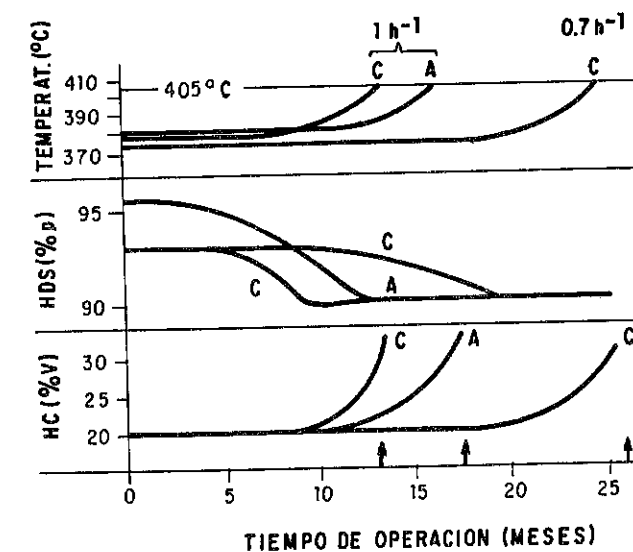


Fig. 2. Simulación del proceso MHC y tiempo de vida de los catalizadores.

Es evidente, comparando los resultados de las Figs. 1 y 2, que la selección de catalizadores de MHC no puede realizarse por una evaluación inicial de

los catalizadores. En efecto, el catalizador A que presenta excelentes temperaturas de arranque para obtener 95% de HDS y 20% de conversión (evaluación inicial), presenta similar tiempo de vida que el catalizador C. La reducción en el tiempo de vida del catalizador B al cambiar la carga convencional por una carga no convencional está relacionado al contenido de craqueados y/o al contenido de carbón Conradson en la carga más refractaria. Nosotros continuamos trabajando sobre el particular para aclarar cual de ambos venenos tiene mayor influencia sobre dicho parámetro.

Estos resultados demuestran por una parte, que si los requerimientos del refinador es la producción de LSFO, los tres catalizadores pueden ser utilizados, obteniéndose ciclos de vida aceptables logrando además 20% de conversión de la fracción residual. Por otra parte, existe un compromiso entre la velocidad espacial, el tipo de carga y el tiempo de vida del catalizador. Si el

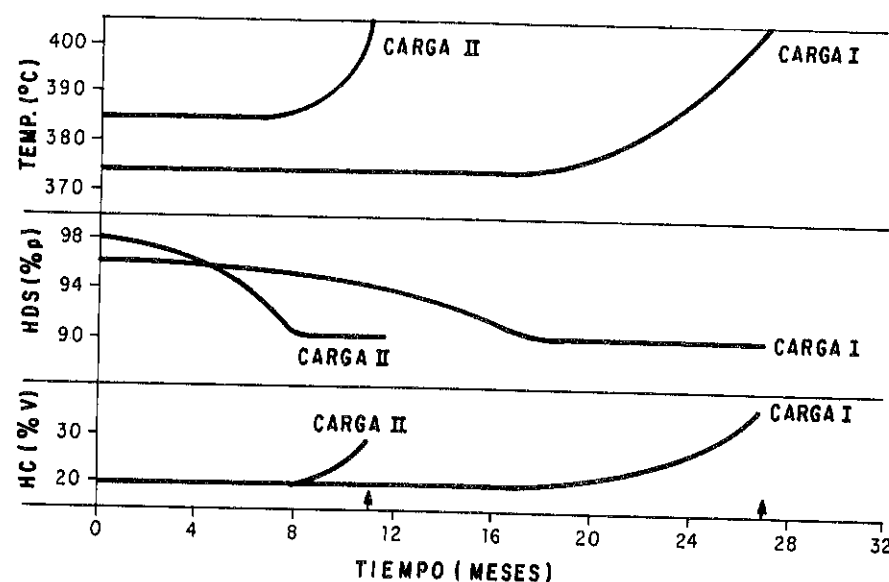


Fig. 3. Influencia del tipo de carga sobre el tiempo de vida del catalizador (B). $P=700$ psig, $LHSV=0.5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ y relación $\text{H}_2/\text{GOV}=300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$

refinador disminuye ligeramente la velocidad espacial aumenta el ciclo de vida del catalizador a costa de una menor producción de destilados. Además la vida del catalizador puede también aumentarse procesando cargas menos refractarias a expensas de vender productos craqueados de menor valor. El compromiso menor tiempo de vida del catalizador vs cargas más refractarias y velocidad espacial estará balanceado económicamente por cada refinador en particular.

En la Fig. 4, se muestra un diagrama de barras donde se compara el tiempo de vida del catalizador B (HDS convencional) y de los catalizadores D y E (hidrocraqueo) los cuales operaron en lechos combinados, colocando el catalizador B en el tope del reactor. Estos resultados demuestran que el ciclo de operación para los catalizadores de hidrocraqueo es menor que el obtenido cuando se utiliza un buen catalizador de HDS. En efecto, se encontró que para el sistema catalítico B/D el ciclo de operación es 1.6 veces menor y para el sistema B/E es 2.4 veces menor. Este hecho evidencia la limitación del uso de catalizadores de hidrocraqueo en la operación MHC si no se desea realizar

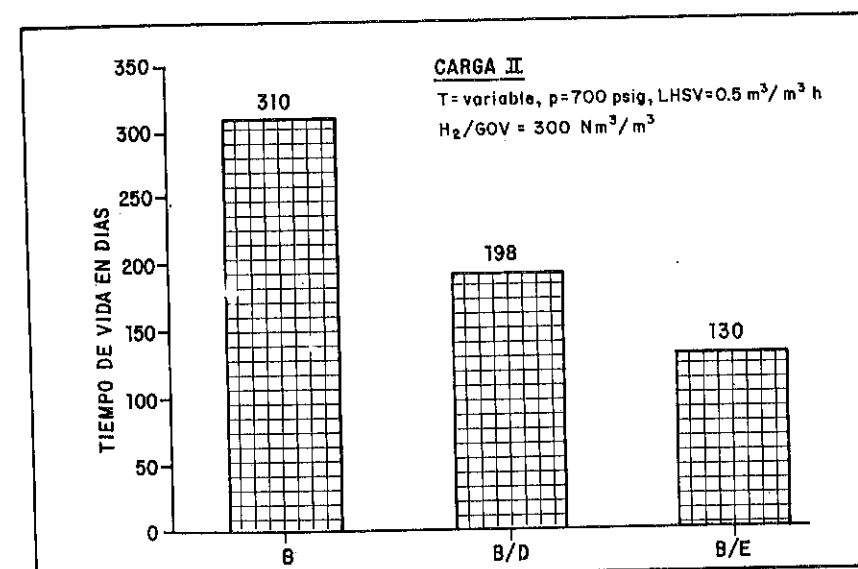


Fig. 4. Tiempo de vida de los catalizadores de hidrocraqueo.

modificaciones y elevadas inversiones en las unidades de HDS ya instaladas (por ejemplo: la adición de un nuevo reactor).

En la Tabla 3, se muestran los resultados de caracterización de las fracciones diesel y residual, obtenidas con los tres catalizadores HDS del estudio. Pocas diferencias se observan en las propiedades, tales como, punto de fluidez, pour point, viscosidad e índice de cetano. Esto revela que el diesel producido es de buena calidad. El bajo contenido de nitrógeno, azufre y carbón Conradson en el residuo 370°C⁺, le confiere a esta fracción propiedades para ser usada como alimentación para FCC. Su baja viscosidad permite además su utilización como diluyente para la producción de fuel oil.

TABLA 3. Calidad del producto MHC

PROPIEDADES	A (1)		B (2)		C (1)	
	DIESEL	370°C ⁺	DIESEL	370°C ⁺	DIESEL	370°C ⁺
Rendimiento, % p	38	58	36.4	58.2	38	58
Azufre, % p	0.020	0.084	0.037	0.091	0.026	0.10
Nitrógeno, ppm	204	589	-	1390	200	480
Índice de cetano	43	-	44	-	44	-
Viscosidad 100°F, cSt	5.7	172	5.6	80	5	160
Punto de anilina, °C	59	-	59	-	59	-
Pour point, °C	0	36	0	36	0	36
Gravedad API	26	24.4	24.4	23	28	25
Punto de fluidez, °C	5	90	5	-	5	90
Carbón Conradson, % p	-	0.06	-	-	-	0.05
Índice de Ref., 70°C	-	-	1.497	1.494	-	-

(1) T = 385°C; P = 750 psig; LHSV = 1 m³/m³h; y H₂/GOV = 300 Nm³/m³
 (2) T = 390°C; P = 700 psig; LHSV = 0.5 m³/m³h y H₂/GOV = 300 Nm³/m³

La calidad de productos (diesel y residual) obtenida con los catalizadores de hidrocrackeo D y E es buena, sin embargo, por la limitación del ciclo de operación ya mostrado y por su similitud con las propiedades del producto obtenido con los catalizadores de HDS, no se presenta.

Modificaciones en la unidad HDS

En la Fig. 5 se presenta un diagrama de flujo de una unidad de HDS convencional y la modificación que hay que realizar para su uso en un modo de operación MHC. El "quench" es necesario para disminuir el ΔT debido a que las reacciones de hidrocrackeo son exotérmicas, lo cual incrementa el ΔT en el reactor cuando se le compara a un esquema convencional de HDS. Este puede ser realizado bien por reciclo de productos líquidos o por un reciclo de hidrógeno.

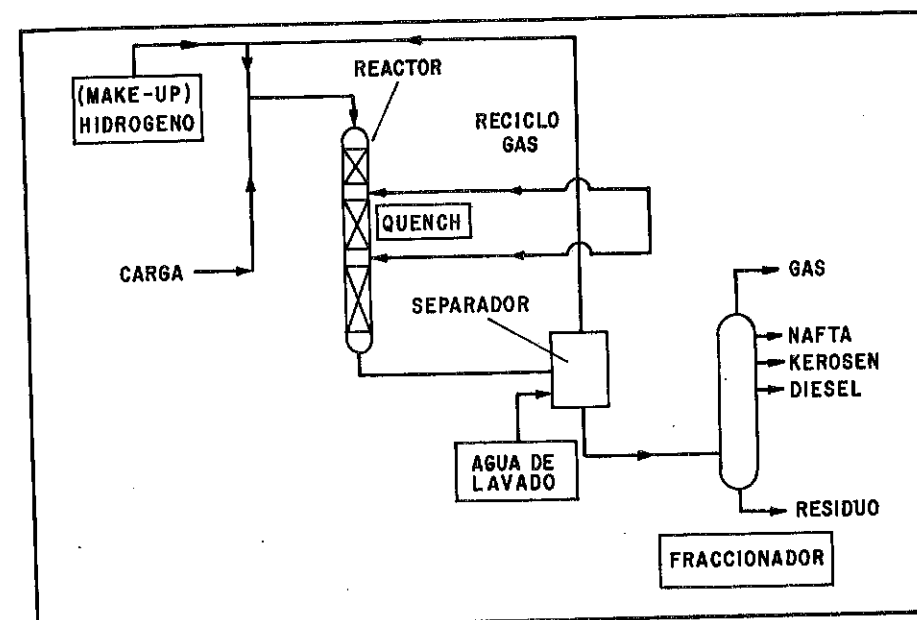


Fig. 5. Adaptación de una unidad de HDS para operación de hidrocrackeo suave (MHC).

CONCLUSIONES

El hidrocrackeo suave (MHC) es un proceso versátil para producir destilados medios de alta calidad partiendo de gasóleos de vacío pesados. Existe un

compromiso entre el tipo de carga a usar y el tiempo de vida de los catalizadores y sólo un balance económico permitirá al refinador decidir entre ambos parámetros. En el proceso pueden ser usados catalizadores convencionales de HDS y obtener los requerimientos de azufre y 20% de conversión adicional a destilados medios. Por otra parte, catalizadores desarrollados en INTEVEP para MHC son competitivos con catalizadores comerciales convencionales ampliamente usados en refinación. El uso de catalizadores de hidrocrackeo necesita inversiones adicionales en la planta de HDS debido a la necesidad de hidrotreatar en una primera etapa la carga para evitar desactivación acelerada de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores dan su reconocimiento al Sr. J. Velasco y R. Carrasquel por la realización de las evaluaciones de actividad y a INTEVEP, S.A. por el permiso para publicar estos resultados.

REFERENCIAS

1. SONNEMANS, J.W.M. Ketjen Catalyst Symposium, Vol 1, 183 (1984).
2. GEMBICKI, V.A.; ANDERMANN, R.E. y TAJBL, D.G. Oil & Gas Journal, Feb. 21 (1983).
3. GOETZMANN, S. Hydrocarbon Proc., (1979).
4. RIPPERGER, W. y SAUNM, W. Proc. 2nd. Climax Molybdenum Conf., (Mitchell P.C.H., Ed.), London (1977).
5. MORALES, A.; AGUDELO, M.M.; CARRASQUEL, R. y GALARRAGA, C. Actas del IX Simposium Ibero-Americano de Catálisis, Portugal, Vol II (1984).
6. NASUTION, A.S. Proc. 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Vol. II, 459 (1984).

SOME MECHANISTIC STUDIES OF HYDROCARBON REACTIONS ON OXIDE CATALYSTS

By Charles Kemball

Department of Chemistry, University of Edinburgh,
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ, Scotland

1. Introduction

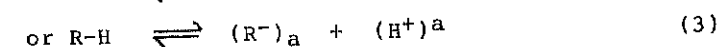
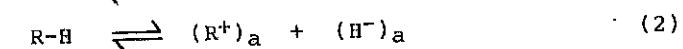
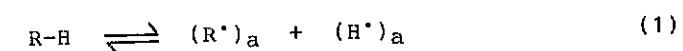
During the last twenty-five years there has been considerable interest in the reactions of hydrocarbon molecules on oxide catalysts. Much of this work has involved the use of acidic oxides such as the older silica-alumina catalysts or the newer synthetic zeolites which have become increasingly important for a range of industrial processes. It is only possible to review in this lecture a very small fraction of a large and expanding area of research. Most of the results that will be presented will concern reactions of hydrocarbons on basic oxides because in some ways there have been rather less extensively studied compared with the rapidly expanding interest in zeolites and other acidic oxides. Likewise, I shall avoid the field of catalytic oxidation because this has been reviewed on many occasions. So we shall confine our attention to reactions of hydrocarbons with or without deuterium on basic oxide catalysts. The type of questions which need to be answered are as follows. What kind of reactions take place with hydrocarbons on oxide catalysts? What kind of intermediates are formed and how reactive are they? What mechanisms are involved?

One of the most important ways in which information can be gained about intermediates and mechanisms is by the study of exchange reactions in which the hydrogen atoms in the hydrocarbons are replaced by deuterium atoms. It is particularly important to look at the initial products from such exchange reactions because much helpful and interesting information can be obtained from a knowledge of the location of the deuterium atoms in these products. Techniques such as microwave spectroscopy or ^2D n.m.r. spectroscopy which enable the position of exchanged deuterium atoms in the molecules to be detected are most valuable. The main scope of this review is set out in Table 1. We shall be concerned particularly with the nature of the chemical intermediates on the surface of the catalyst.

Table 1	The scope of this review
<u>reactions</u>	exchange with deuterium, isomerization, hydrogenation or deuteration.
<u>techniques</u>	gas chromatography, mass spectrometry, microwave spectroscopy, ^2D n.m.r. spectroscopy.
<u>oxides</u>	Al_2O_3 , La_2O_3 , CaO , MgO , ZnO , ZrO_2
<u>reactants</u>	various alkanes, ethene, propene, cyclopentene, 2-methylpropene

2. Exchange of Alkanes with Deuterium

The first step which takes place when an alkane molecule undergoes a catalytic reaction is the breaking of a C-H bond and adsorption of the fragments on the catalyst surface. There are three principal ways in which this might occur



The first of these involves homolytic dissociation of the C-H bond and it is the main type of reaction on metal catalysts. The remaining two represent heterolytic dissociation of the bond with the formation of charged, or at any rate partially charged, fragments. On basic oxides, it is probable that process (3) is favoured and one of the supporting facts is the relative rate of exchange of hydrogen atoms attached to primary, secondary or tertiary carbon atoms. Carbanionic species involving primary carbon atoms are the most easily formed. Some years ago evidence^{1,2} was obtained from the exchange of a number of hydrocarbons with deuterium on γ -alumina that the mechanism involved process (3). Hydrogen atoms on primary carbon atoms were exchanged more rapidly than those on secondary carbon atoms and a hydrogen atom as a tertiary carbon was unreactive. These conclusions are shown by the results given in Table 2. Further evidence was found from the relative rates of exchange of different alkanes under comparable conditions. Since process (3) involves the hydrocarbon molecule dissociating as an acid, it was not surprising that faster exchange was found for more acidic

hydrocarbons and a Brønsted linear free energy relationship described the variation of the rate of exchange with the pK_a of the hydrocarbon².

Table 2 Relative rates² of exchange on Al_2O_3

Reactant	T/K	Number of hydrogens exchanging		ratio of rates k_A/k_B
		rapidly (A)	slowly (B)	
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	316	6	4	60
$CH_3CH_2CH_3$	355	6	2	150
$(CH_3)_3CH$	423	9	1	>500

The exchange of alkanes on γ -alumina at moderate temperatures is a somewhat exceptional reaction. Much higher temperatures are needed to bring about exchange on titanium dioxide (rutile)³ and Japanese workers have shown that temperatures of 573 K or greater are required to obtain appreciable rates of exchange of methane on a series of basic oxides⁴. One consequence of the high temperatures for alkane exchange on oxides such as lanthana is that dehydrogenation may occur simultaneously with exchange and complicate the results. For example, recent work⁵ on the exchange of n-butane with deuterium on La_2O_3 at around 673 K has shown a stepwise exchange process producing D_1 -product, a dehydrogenation reaction forming small amounts of but-1-ene and cis- and trans-but-2-ene all of which appear as highly exchanged products, and also a slow formation of highly exchanged alkane from the

alkenes. These results illustrate one feature which we shall find to apply to many hydrocarbon/oxide systems - alkene exchange reactions are much more rapid than alkane exchange.

3. Reactions of Ethene⁶

With transition metal catalysts the reaction of ethene with deuterium almost always gives rise to hydrogenation with the production of ethane, possibly accompanied by some alkene exchange as well. The situation is entirely different with oxides and the relative ratio of (ethene exchange):(ethene deuteration) can vary by a factor of 10^6 depending on the oxide selected, as shown by the results in Table 3. Magnesia gives exchange of the alkene without any trace of addition; conversely, with zinc oxide or chromia, ethane formation takes place without any observable exchange of the alkene and the sole product of the reaction is the ethane molecule, $C_2H_4D_2$, formed by the addition of a molecule of deuterium to the alkene (although not necessarily in a single step). The selective conversion of ethene to the D_2 -ethane was demonstrated many years ago both for chromia⁸ and for zinc oxide⁹.

Table 3 Relative rates of exchange and deuteration of ethene on oxides⁷

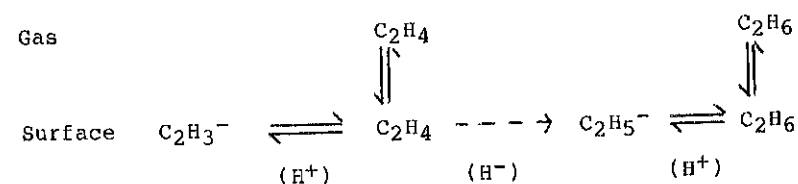
Oxide	T/K	$k_{\text{exchange}}/k_{\text{addition}}$
MgO	671	>6900
Al ₂ O ₃	289	1500
TiO ₂ (rutile)	641	2.5
Fe ₂ O ₃	468	1.1
Co ₃ O ₄	293	0.13
ZrO ₂	297	0.046
ZnO	273	<0.020
Cr ₂ O ₃	195	<0.012

There is an interesting paradox to be explained when one considers a catalyst like γ -Al₂O₃ and the reactions of C₂ hydrocarbons. The oxide is an efficient catalyst for the exchange of H₂ and D₂ and the rates of the various reactions of the C₂ hydrocarbons are given in Table 4.

Table 4 Rates of reaction of C₂-hydrocarbons on alumina at 289 K

reaction	rate/molecules s ⁻¹ m ⁻²
C ₂ H ₄ exchange	5 x 10 ¹⁴
C ₂ H ₆ exchange	6 x 10 ¹²
deuteration of C ₂ H ₄	3 x 10 ¹¹

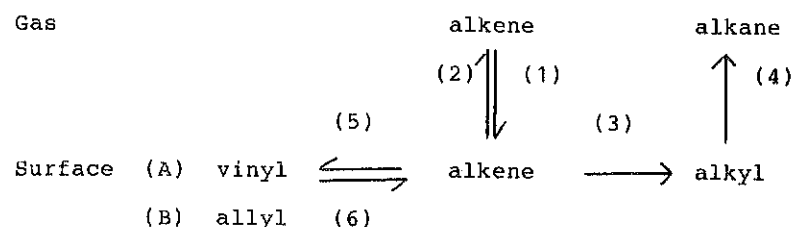
The problem is to explain why the alumina which can exchange both ethene and ethane should be so comparatively inactive as a catalyst for the thermodynamically favoured reaction - the deuteration of ethene. A possible explanation is given in Scheme 1. We have already seen that hydrocarbon exchange on alumina involves the reversible formation of carbanionic species on the surface. Both the alkene and the alkane exchange by similar mechanisms, involving a loss of H⁺ and a gain of D⁺. The two exchange mechanisms are independent and the link between them is slow and difficult, requiring the acquisition of a H⁻ or D⁻ species by adsorbed ethene. These ideas lead to the suggestion that oxides which form charged hydrocarbon intermediates may be poor at alkene hydrogenation whereas oxides upon which the hydrocarbon intermediates are less highly charged (or can be neutralised by electron transfer from the solid) behave more like metals and can act as hydrogenation catalysts.



Scheme 1 Possible mechanisms for the exchange of ethene and ethane on alumina and for the slow hydrogenation.

4. Possible Alkene Reactions

The behaviour observed with ethene over oxide catalysts is some guide to the reactions which may occur with other alkenes although with larger molecules the range of intermediates is greater, e.g. the possible formation of allyl species. So before considering specific alkene/oxide systems it is helpful to look at the possibilities illustrated in Scheme 2 which describes in a general manner what might take place when alkenes are reacting on oxide surfaces. In this scheme no reference is made to possible



Scheme 2 General reaction scheme for alkenes on basic oxide catalysts.

charges on the adsorbed species although such charges may have an important influence on what happens with different systems. Reactions (1) and (2) involving the adsorption of the alkene without either dissociation or association probably take place readily for many oxides. Reactions (5) and (6) represent the reversible dissociation of the alkene on the surface with loss of a hydrogen atom. There is good evidence for the formation of allyl species in many systems and some mechanisms of alkene isomerisation involve these intermediates. There is rather less evidence for the role of vinyl species in alkene reactions and

the part played by such species is one of the topics that we shall examine for specific systems. In the presence of deuterium, reactions (5) and (6) will lead to alkene exchange.

Reactions (3) and (4) in Scheme 2 provide a means of carrying out alkene hydrogenation to yield alkane. When this takes place, e.g. over zinc oxide¹⁰, there is evidence that (3) is rate-determining and slower than reaction (4). The consequence is the formation of D₂-ethane as the only addition product from the reaction of ethene with deuterium on zinc oxide. For acidic oxides the situation is rather different in that the reversible formation of alkyl carbocations may occur and this can provide a mechanism both for alkene isomerisation or for exchange with, for example, heavy water¹¹.

5. Propene

Propene has proved to be a useful molecule for exploring the catalytic properties of oxide catalysts, partly because microwave spectroscopy¹² can be used to determine the position of deuterium atoms in the alkene molecule. The early products from the exchange of propene with deuterium or heavy water, can be analysed both by mass spectrometry and microwave spectroscopy to find out which hydrogen atom or atoms have been replaced and this in turn gives a clear indication of the nature of the adsorbed intermediates involved in the mechanism. Some of the results obtained by these methods¹³ are shown in Table 5 and a surprising variety of intermediates is involved. Additional information has

Table 5 Intermediates for propene exchange on oxides determined by microwave spectroscopy¹³

intermediate		catalysts
carbenium ion	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	zeolites, ZrO_2
propen-1-yl	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ *	Al_2O_3
propen-2-yl	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_3$ *	Al_2O_3
π -allyl	$\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ *	MgO , TiO_2
σ -allyl	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ *	Ga_2O_3 , Al_2O_3

come from the examination of the reaction of the labelled propene, $\text{CD}_2=\text{CHCH}_3$, on various oxides¹⁴ by the same techniques. With this molecule it is possible to follow double bond movement and at the same time to determine the extent of self-exchange (forming initially $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$ and $\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_3$). In this way the relative importance of intramolecular and intermolecular movement of hydrogen and deuterium atoms can be measured. John and others¹⁵ have shown that the same labelled molecule can be used to determine whether double bond movement occurs by a dissociative process (through allyl species) or by an associative mechanism (through propyl species) - a question which is not easily answered by other methods.

More recently, the value of ^2D n.m.r. spectroscopy for the location of deuterium atoms or groups of deuterium atoms in exchanged molecules has been demonstrated^{16,17}. Figure 1 shows a spectrum of propene exchanged with deuterium over γ -alumina¹⁸. The majority of the deuterium atoms (69%) was located at the methylene group and this occurs through the reversible formation of the propen-1-yl species. Some exchange (31% of the deuterium in the molecule) was found in the methyl group and thus results from the reversible formation of a π -allyl species. The differing extents of exchange at the two ends of the molecule ruled out the involvement of a π -allyl species and the results for alumina showed clearly that the position of the double bond did not move in the experiment reported. Very little deuterium (<1%) was observed on the central carbon atom indicating that the reversible formation of the propen-2-yl species occurred much more slowly than the terminal vinyl intermediate. The results also demonstrated that no propyl carbocation was formed because that species, like the π -allyl intermediate, would have led to equilibration of the two ends of the molecule.

The results in Figure 2 for the exchange of propene with deuterium over calcium oxide¹⁸ at 249 K illustrate what occurs when π -allyl intermediates are involved and contrast with the situation described for alumina. These results also demonstrate clearly the value of the ^2D n.m.r. technique. It is possible to estimate the amounts of deuterium present as $-\text{CH}_2\text{D}$, $-\text{CHD}_2$ and $-\text{CD}_3$ because each additional deuterium atom in the methyl group leads to an isotopic shift of 20 p.p.b. and the

corresponding n.m.r. peaks are clearly separated. Similar considerations apply to the estimate of the deuterium present in the methylene group as shown in the upper part of Figure 2. No deuterium was detected on the central carbon atom. The relative amounts of the deuterium atoms in the various locations and groupings in the molecule for the experiment illustrated in Figure 2 are given in Table 6. The calculated amounts which are

Table 6. Relative amounts of deuterium atoms in propene exchanged with deuterium over calcium oxide at 253 K.

location of D	relative amounts	
	calc. for 2.5 D in 5 positions	exp. from ^2D n.m.r. spectrum
$\begin{array}{c} \text{D}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CX}_3-\text{C}-\text{X} \end{array}$	10.0	9.6
$\begin{array}{c} \text{D}-\text{C}-\text{D} \\ \\ \text{CX}_3-\text{C}-\text{X} \end{array}$	10.0	9.8
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{D} \\ \\ \text{CX}_3-\text{C}-\text{X} \end{array}$	10.0	11.1
$\begin{array}{c} \text{D}-\text{C}-\text{D} \\ \\ \text{CX}_3-\text{C}-\text{X} \end{array}$	10.0	11.0
$-\text{CH}_2\text{D}$	15.0	13.8
$-\text{CHD}_2$	30.0	28.0
$-\text{CD}_3$	15.0	16.7
	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>

given for comparison were based on the assumption that 2.5 H atoms and 2.5 D atoms were randomly distributed amongst the five terminal positions. The close accord between the calculated and observed results shows that there was good equilibration between the various exchanged propene molecules with equivalent exchange in the two ends of the molecules such as would be expected for reactions dependent on π -allyl intermediates. While the identity of the important intermediates is clear, it is not so easy to explain why π -allyl should form as calcium oxide (and magnesia and titanium dioxide) whereas alumina favours vinyl and σ -allyl species.

6. Cyclopentene

Like propene, this alkene has proved to be a useful model reactant for mechanistic studies on oxide catalysts. By appropriate techniques, now including ^2D n.m.r. spectroscopy, it is possible to determine which of the hydrogen atoms are more readily exchanged, whether double bond movement occurs and the extent of hydrogenation. Figure 3 shows the types of intermediates which might be formed from cyclopentene and their probable orientation with respect to the surface. Three of these - the undissociated alkene molecule, the alkyl species and the allyl species are likely to be 'horizontal' with the plane of the ring more or less parallel to the surface; the fourth, the vinyl species, is likely to have a 'vertical' orientation because of the sp^2 hybridization of the carbon atoms associated with the double bond. The allyl species is shown as a π -form but it might also exist as a σ -species, also with the plane of the ring 'horizontal'.

One of the early but interesting results with cyclopentene was the discovery by Hightower and Hall¹⁹ that exchange of the molecule with deuterium over alumina at temperatures below 373 K was limited to the stepwise replacement of the two vinyl hydrogen atoms without any movement of the double bond. The mechanism proposed was the reversible dissociation of the alkene to form the vinyl species and it was shown that there was a kinetic isotope effect of the expected type with the dissociation of a C-H bond being 2-3 times faster than the dissociation of the C-D bond when a labelled molecule was exchanged with hydrogen. The preferential exchange of the vinyl hydrogen atoms in cyclopentene is observed not only on alumina but also occurs on magnesia and on zinc oxide although to a less marked extent as shown by the results in Table 7. The existence of preferential

Table 7. Relative rates of exchange of vinyl and allylic hydrogen atoms in cyclopentene on various oxides

Catalyst	T/K	$\frac{k_{\text{vinyl}}}{k_{\text{allylic}}}$	ref.
Al ₂ O ₃	298	>750	19
MgO	330	15	20
ZnO	357	50	16

exchange of the vinyl hydrogen atoms implies that double bond movement around the ring of the cyclopentene molecule is slow. This, in turn, means that little part is played in the exchange reaction by either π -allyl or alkyl intermediates both of which would permit double bond movement.

With zinc oxide as the catalyst¹⁶ some addition reaction to form cyclopentene occurs at about 1/10th the rate of the exchange of cyclopentene and the results illustrate the type of information that can be obtained in favourable circumstances. The initial product of the addition reaction was C₅H₈D₂ but subsequently products containing 1,3 or 4 deuterium atoms were formed. Scheme 3 shows the main reactions involved. The exchange process leads to the replacement successively of both the vinyl hydrogen atoms but without double bond movement. The addition reaction takes place without further exchange so the initial product is 1,2-dideuterocyclopentane. Subsequently, as addition takes place to exchanged cyclopentenes and as the D₂ gas becomes diluted with some HD, the other products are formed but the presence of D atoms is limited to the two adjacent carbon atoms which were associated with the double bond in the alkene. The deuterium n.m.r. spectrum of the cyclopentanes observed after 13% of the cyclopentene had been saturated is shown in Figure 4. The two prominent peaks in the spectrum correspond to the initial product, 1,2-dideuterocyclopentane which has two equivalent deuterium atoms, and the most highly deuterated product, the 1,1,2,2-tetradeutero species which has four equivalent D atoms. Thus the main reactions which occur with cyclopentene on zinc oxide at 353 K are the reversible formation of the adsorbed cyclopentenyl species and, more slowly, the formation of adsorbed cyclopentyl species which are then rapidly desorbed as cyclopentane. The absence of any double bond movement shows that there is little chance of adsorbed cyclopentyl species reverting to cyclopentene, i.e. alkyl formation is irreversible just as with ethene on zinc oxide.¹⁰

Different but equally interesting results are found when cyclopentene is allowed to react with deuterium over calcium oxide.¹⁸ Exchange occurs readily at 250 K but the products differ from those found over the other oxides described i.e. Al_2O_3 , MgO and ZnO . A typical deuterium n.m.r. spectrum is given in Figure 5 and this demonstrates how the deuterium atoms are distributed over all the three distinct positions in the molecule corresponding to the olefin or vinyl, the allylic and the remote positions in the methylene group furthest from the double bond. Furthermore the relative amounts of deuterium in these positions are in the ratio 1:2:1 as would be expected for an equilibrated distribution. In order to account for these results it is necessary to assume a mechanism involving both the 'horizontal' allyl intermediates and the 'vertical' vinyl intermediates as well as adsorbed cyclopentene molecules. All the species are needed in order to achieve the distribution of deuterium atoms throughout the molecule. At higher temperatures some cyclopentane formation occurs over calcium oxide but the dominant reaction is the exchange process.

7. 2-Methylpropene

Recently increasing use has been made of 2-methylpropene as a useful reactant for exploring the properties of oxide catalysts. As the molecule can dissociate to form allylic intermediates on basic catalysts exchange often occurs readily as for example over magnesia²⁰ upon which the reaction takes place at temperatures as low as 200 K. Again over zinc oxide exchange occurs at 350 K about 100 times faster than the addition reaction. Contrasting results have been found for zirconia²¹

which at 415 K catalyses the addition reaction at about twice the rate of exchange. Not unexpectedly the addition product has been shown by deuterium n.m.r. spectroscopy to be $(\text{CH}_3)_2\text{CDCH}_2\text{D}$. It is clear just from the results on these three oxides that there is an enormous variation in the relative rates of exchange to addition for 2-methylpropene, with the ratio decreasing in the series $\text{MgO} \gg \text{ZnO} \gg \text{ZrO}_2$.

Table 8. Relative amounts of deuterium atoms in 2-methylpropene exchanged with deuterium over lanthana at 414 K

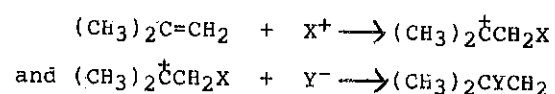
grouping	δ/ppm	%D	
		exp. ^a	calc. ^b
=CHD	4.588	17.5	18.0
=CD ₂	4.673	7.1	7.0
-CH ₂ D	1.723	39.5	38.7
-CHD ₂	1.703	30.0	30.4
-CD ₃	1.684	5.9	5.9
		100.0	100.0

^aresults after 30.4% conversion to alkane

^bassuming a random distribution of deuterium atoms with a chance of 0.282 D in each position.

Some particularly interesting results have been obtained recently for 2-methylpropene reaction over lanthana.²¹ At 414 K exchange takes place about 10 times faster than addition and the products have been analysed in some detail by deuterium n.m.r. spectroscopy. The results for the exchanged alkenes are given in Table 8. These indicate that the deuterium atoms are

spread throughout the exchanged alkenes in a random way, i.e. the various isotopic alkenes are effectively equilibrated. This conclusion is not surprising but the results from the deuterium n.m.r. analysis of the 2-methylpropanes were unexpected. Analysis showed that the chance of acquiring a deuterium atom was not the same at the tertiary and primary carbon atoms. At the primary carbon atom the chance of acquiring a deuterium atom was only 0.45 compared with 0.85 for the tertiary carbon atom. It seems likely that there is a difference between the atoms adding to the two types of carbon atom possibly associated with partial charges on the hydrogen or deuterium atoms. The importance of the charge on the deuterium species in exchange reactions has been emphasised in a previous review²² and illustrated by early work involving exchange reactions of 2-methylpropane on silica-alumina catalysts.^{23,24} The key reactions for the saturation of 2-methylpropene can be written as



The atom X adding is the first step to the primary carbon will be an electrophilic hydrogen or deuterium atom. This species is likely to be partially equilibrated with the hydrogen and deuterium atoms in the adsorbed alkene through the relatively rapid alkene-allyl interconversion on the surface. For this reason it is not surprising that the chance of X being deuterium is only 0.45. On the other hand the atom Y adding to the

tertiary carbon will have some nucleophilic character and appears to correspond more closely to the isotopic composition of the gas phase deuterium.

8. Conclusions

The examples that have been described show that much information can be gained about the hydrocarbon intermediates formed on oxide catalysts and about the relative reactivity of the different intermediates. Much of the information comes from the study of isotopic exchange reactions of carefully chosen reactants with deuterium and by the use of suitable techniques for the location of D atoms in the products. One important part of these investigations is the determination of the relative reactivity of different H atoms in the same molecule or the comparison of the reactivity of similar H atoms in different molecules.

While the nature of the intermediates is beginning to be well understood and ideas about mechanisms are developing there are many interesting problems still to be solved. We have seen that there are tremendous variations in the type of chemical reactions occurring with the alkenes and alkanes on different oxides but, as yet, we have little understanding of why different oxides behave as they do. Likewise little is known about the nature of the active sites and such information may well prove extremely difficult to gain because the catalytic sites can often represent only a minute fraction of the surface.

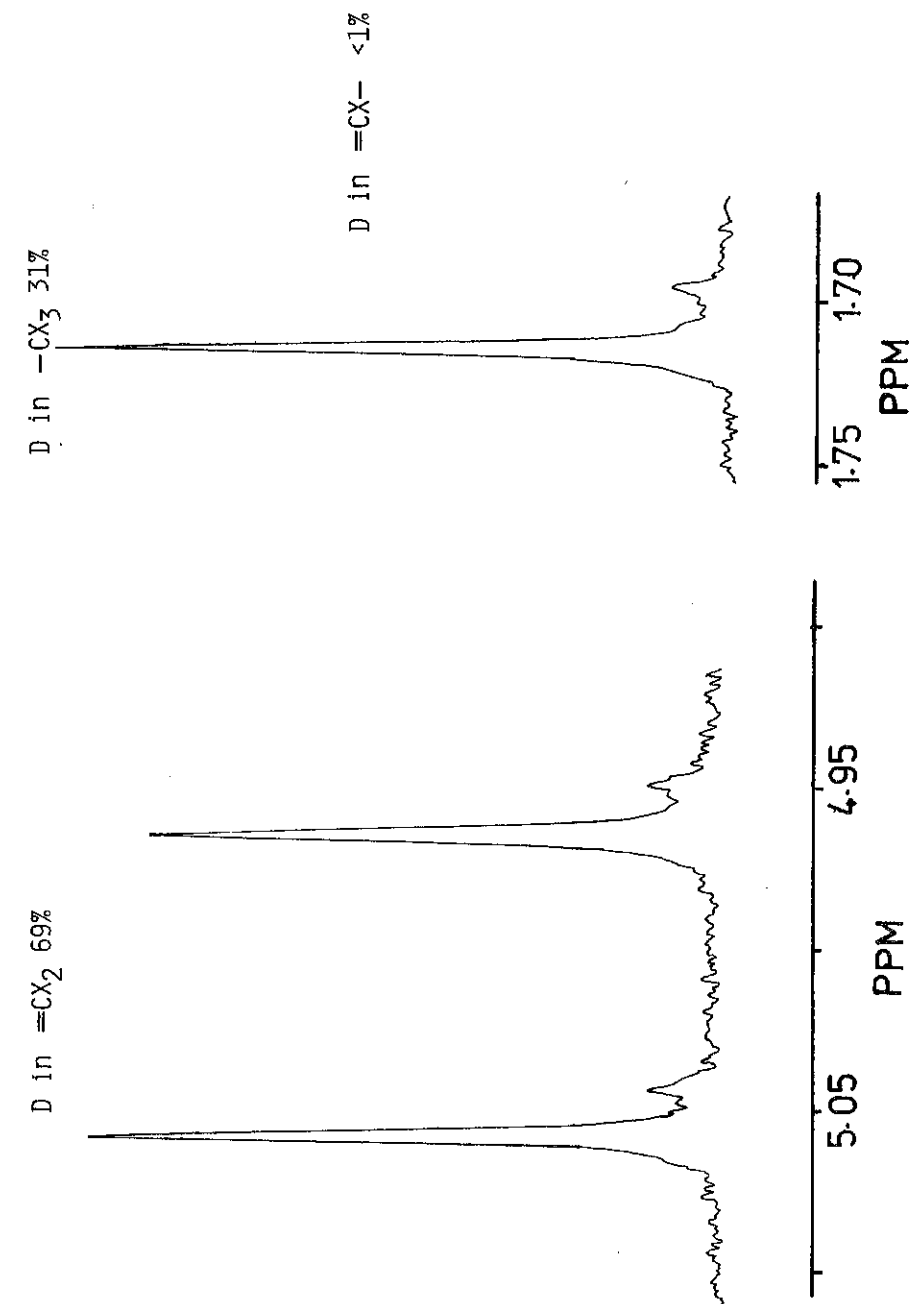
9. References

- 1 R.J. Robertson, M.S. Scurrrell and C. Kemball,
J.Chem.Soc.Chem.Comm; 1973, 799.
- 2 P.J. Robertson, M.S. Scurrrell and C. Kemball,
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1, 1975, 71, 903.
- 3 M.M. Halliday, C. Kemball, H.F. Leach and M.S. Scurrrell,
Proc. 6th Int.Congr. on Catalysis, Ed. G.C. Bond, P.B. Wells
and F.C. Tompkins, (The Chemical Society, London 1977),
Vol.1 p.283.
- 4 M. Utiyama, H. Hattori and K. Tanabe, J.Catal., 1978,
53, 237.
- 5 R. Bird, C. Kemball and H.F. Leach, unpublished results.
- 6 C. Kemball, Chem.Soc.Rev., 1984, 13, 375.
- 7 C. Kemball, J.D. Nisbet, P.J. Robertson and M.S. Scurrrell,
Proc.R.Soc.London Ser.A., 1974, 338, 299.
- 8 A.B. Littlewood and R.L. Burwell Jr., J.Am.Chem.Soc.,
1960, 82, 6287.
- 9 W.C. Conner and R.J. Kokes, J.Phys.Chem., 1969, 73,
2436.
- 10 R.J. Kokes and A.L. Dent, Adv.Catal, 1972, 22, 1.
- 11 C. Kemball and R. McCosh, Proc.R.Soc.London, Ser.A, 1971,
321, 259.
- 12 K. Hirota, Proc. 5th Int.Congr.Catalysis, ed.
J.W. Hightower, North-Holland/Elsevier, 1973, Vol.1, p.
C-37.
- 13 B.T. Hughes, C. Kemball and J.K. Tyler,
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1, 1975, 71, 1285.
- 14 C.S. John, C. Kemball, R. Dickinson and J.K. Tyler,
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1, 1976, 72, 1782.
- 15 C.S. John, C.E. Marsden and R. Dickinson,
J.Chem.Soc.Faraday Trans 1, 1976, 72, 2923.
- 16 R. Brown, C. Kemball and D. Taylor, J.Chem.Res., 1982,
(S) 232, (M) 2329.
- 17 A.C. Faro, Jr., C. Kemball, R. Brown and I.H. Sadler,
J.Chem.Res., 1982, (S), 342, (M) 3735.
- 18 R. Brown, C. Kemball and I. McGillivray, unpublished
results.
- 19 J.W. Hightower and W.K. Hall, Trans.Faraday Soc., 1970,
66, 477.
- 20 P.J. Robertson, M.S. Scurrrell and C. Kemball, J.Chem.Res.
1977, (S) 36, (M) 0501.
- 21 R. Bird, C. Kemball and H.F. Leach, unpublished results.
- 22 C. Kemball, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1973, 213, 90.
- 23 R.C. Hansford, Ind.Eng.Chem., 1947, 39, 849.
- 24 S.G. Hindin, G.A. Mills and A.G. Oblad, J.Am.Chem.Soc.,
1951, 73, 278.

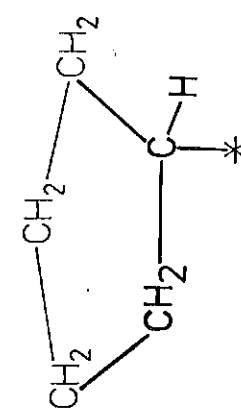
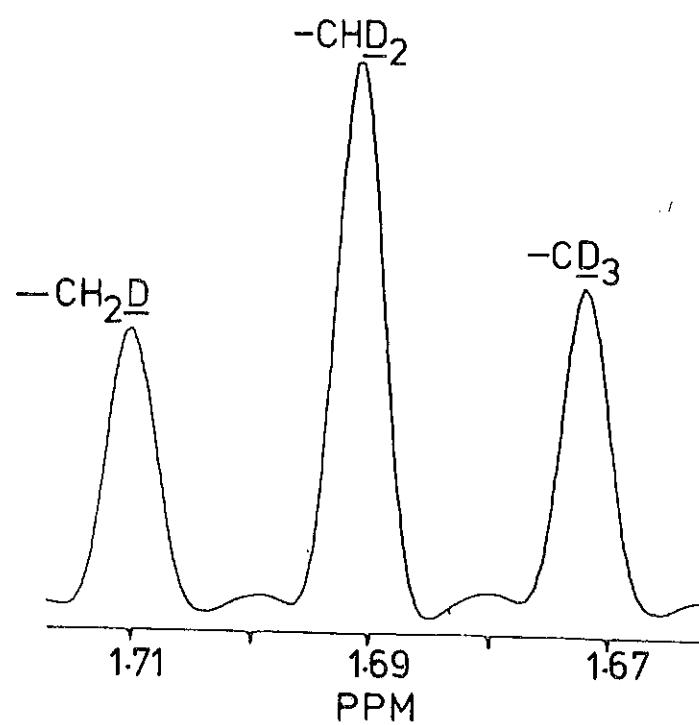
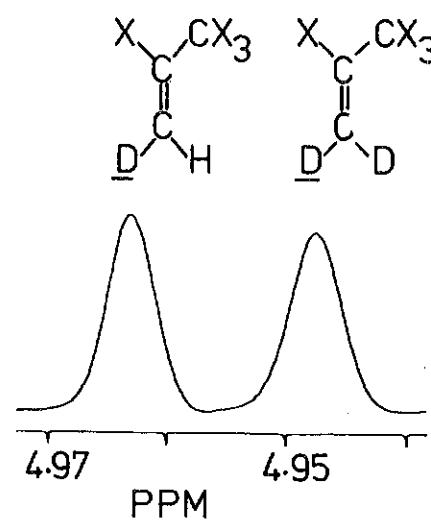
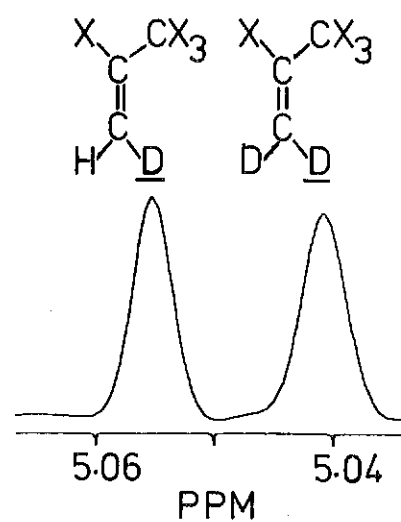
Captions for figures etc.

- Figure 1. Deuterium n.m.r. spectrum of propene exchanged with deuterium over alumina at 293 K.
- Figure 2. Deuterium n.m.r. spectrum of propene exchanged with deuterium over calcium oxide at 249 K.
- Figure 3. Adsorbed intermediates which may be formed by cyclopentene.
- Scheme 3. The main reactions of cyclopentene and deuterium on zinc oxide.
- Figure 4. Deuterium n.m.r. spectrum for the cyclopentanes formed after 13% conversion of cyclopentene into alkane over zinc oxide at 357 K. Peak A corresponds to C_5H_9D , Peak B to cis-1,2-dideuterocyclopentane and peak E to 1,1,2,2-tetradeuterocyclopentane; the remaining peaks correspond to the other compounds indicated in Scheme 3.
- Figure 5. Deuterium n.m.r. spectrum of cyclopentene exchanged with deuterium over calcium oxide at 249 K.

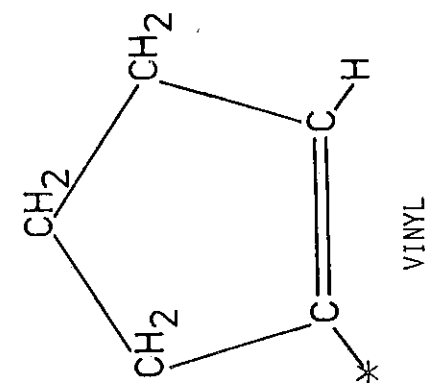
PROPENE EXCHANGE - Al_2O_3



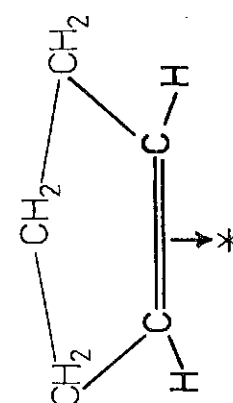
PROPENE EXCHANGE - CaO



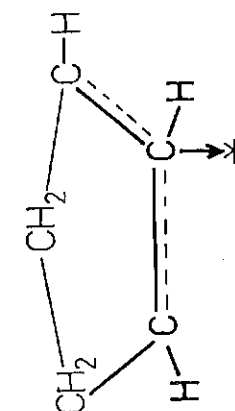
ALKYL



VINYL

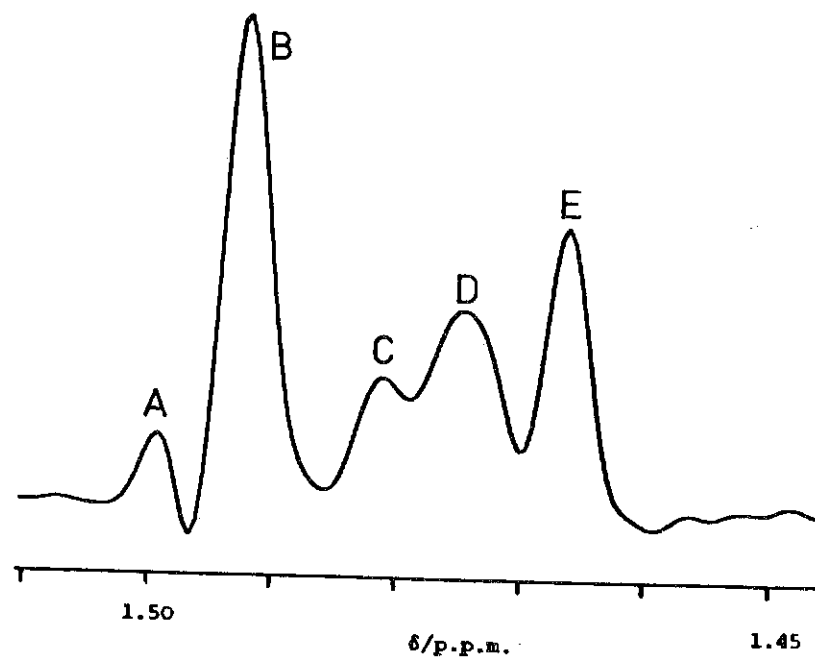
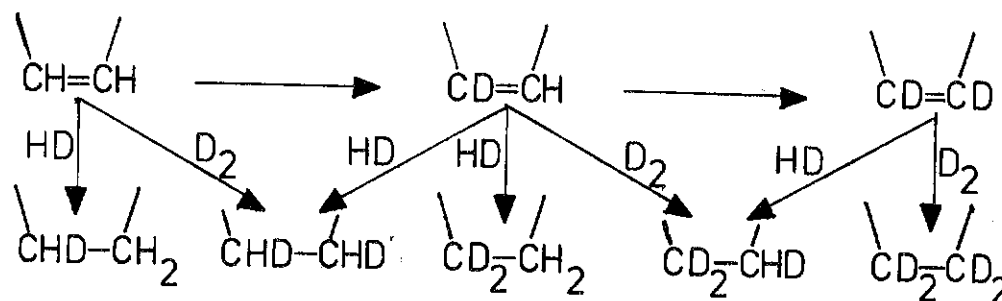


ALKENE



ALLYL

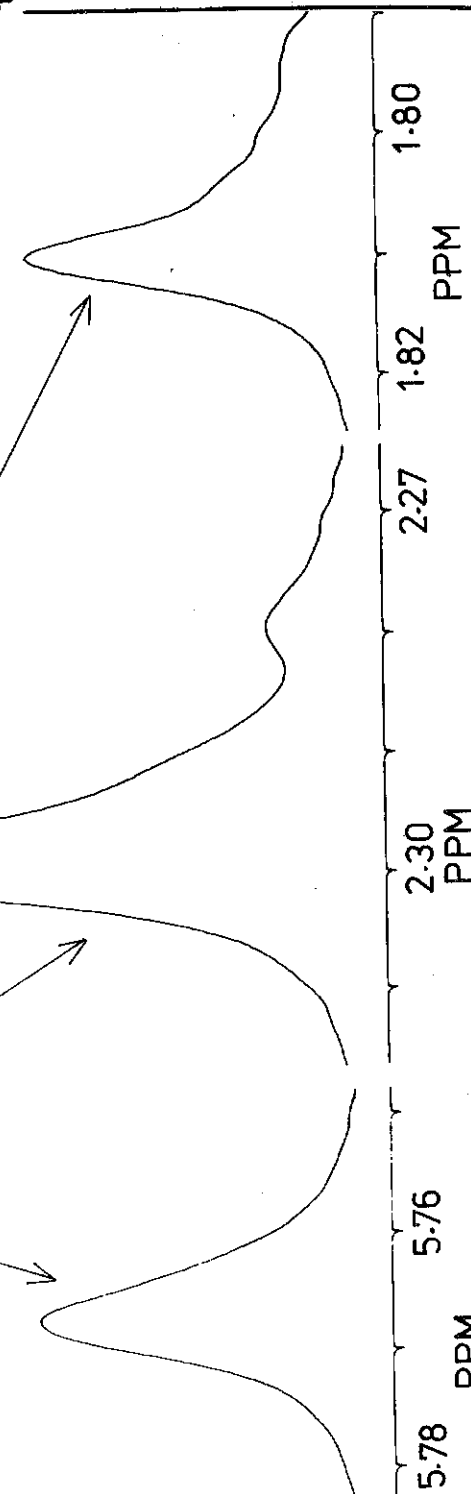
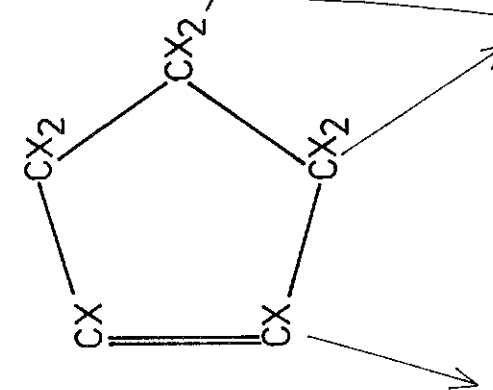
REACTIONS OF CYCLOPENTENE ON ZnO



074

CYCLOPENTENE EXCHANGE - CaO

Position of D	Amounts
olefinic	1.05
allylic	2.00
remote	0.98



075

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

MÉTODOS DE IMPREGNAÇÃO NA GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA

. Guilherme Luis M. de Souza¹
 . Maria Dionísia C. Santos²
 . Martin Schmal³

PROGRAMA DE ENG^Q QUÍMICA, COPPE/UFRJ

RESUMO

Estudaram-se os métodos de impregnação na preparação de catalisadores para a gaseificação catalítica com vapor d'água, de carvão mineral nacional. A metodologia consistia em impregnar o suporte, carvão pirolisado, com soluções aquosas concentradas de K_2CO_3 , onde variou-se: concentração, tempo, temperatura, agitação e o nº de impregnações (reimpregnação). Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas e avaliados numa termobalança. O método mais efetivo foi a reimpregnação, com distribuição homogênea do metal e aumento significativo da atividade catalítica. A impregnação, apresentou distribuição heterogênea e atividade superior a do carvão pirolisado. Acompanhou-se a distribuição do metal com o avanço da reação e foi constatado uma migração do metal. A avaliação foi estendida, a temperatura onde os efeitos difusivos são predominantes.

ABSTRACT

Impregnation methods were studied in the preparation of catalysts for the steam gasification of brazilian coal. The impregnation method consisted of soaking the pyrolyzed coal with concentrated aqueous solutions of K_2CO_3 . The effects of K_2CO_3 concentration, time, temperature and number of impregnations were studied. The catalysts were characterized by several methods and were evaluated using a microbalance technique. The most effective catalysts were obtained from the multi-impregnation method, which provided a homogeneous distribution of potassium. With the single impregnation technique, the distribution of potassium was inhomogeneous, but the catalytic effect of the metal was noticeable. The distribution of potassium over the coal particles was followed as a function of extent of reaction and it was verified that the metal becomes mobile at the temperature of the reaction. The investigation extended up to the temperature range where diffusional effects become important.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as linhas de pesquisa que vêm sendo desenvolvidas, ao longo tempo na COPPE/UFRJ sobre a gaseificação de materiais carbonosos, (1-5), resalta-se o estudo do preparo de catalisadores para a gaseificação catalítica.

Um levantamento bastante abrangente de vários trabalhos da área (6-10) revelou que os sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentaram

¹ Engenheiro Químico, atualmente trabalhando no SEDEC/DICAT/CENPES/PETROBRÁS

² M.Sc., Engenheira Química, atualmente trabalhando na DICAR/CETEM/CPRM

³ Dr. Prof. Engenheiro Químico, E.Q./COPPE/UFRJ

um desempenho superior na gaseificação catalítica e que particularmente o K_2CO_3 vem sendo utilizado, já a algum tempo, em unidades piloto de demonstração (PDU), (11-14). Contudo, muito pouca ênfase vem sendo dada, nas publicações, com respeito ao preparo do catalisador e sua influência na atividade catalítica.

O objetivo deste trabalho foi estudar os métodos de impregnação na preparação de catalisadores, a base de K_2CO_3 , para a gaseificação catalítica de carvão mineral nacional.

2. PROCEDIMENTO

Foi utilizado o carvão sub-betuminoso de Charqueadas, R.S., beneficiado e com 30% em peso de cinzas, na granulometria de -14+20 mesh Tyler com diâmetro de partícula de 1,0 mm; sua análise imediata é descrita na tabela 1. A composição média das cinzas deste carvão não beneficiado (53% em peso de cinzas) também consta da tabela 1. O carvão foi previamente pirolisado à temperatura de 900°C em atmosfera de N_2 , na vazão de 400 ml/min, em uma termobalança. Amostras representativas do carvão pirolisado (suporte) com cerca de 6 gramas foram separadas para posterior impregnação.

A metodologia utilizada na preparação dos catalisadores consistia em introduzir bateladas de suporte (carvão pirolisado) previamente seco em 1 l de soluções aquosas concentradas de K_2CO_3 (Carlo Erba, P.A.). Após decorrido o tempo de impregnação, filtrava-se à vácuo em filtro Büchner, utilizando-se a própria solução como agente de lavagem, sendo posteriormente secado em estufa à 110 ± 5°C por 2hs. O catalisador era então resfriado, em dessecador, e guardado em atmosfera inerte para posterior caracterização e avaliação.

Catalisadores I e II (CAT I e II). Utilizaram-se soluções 5M e saturada de K_2CO_3 para o CAT I e II, respectivamente, sem agitação mecânica, com um período de impregnação de 96hs à temperatura ambiente. As partículas de carvão pirolisado (suporte) ficavam dispersas na solução durante a impregnação.

Catalisador III - O carvão pirolisado (suporte) era colocado numa cesta cilíndrica de vidro poroso com tampa, para evitar a dispersão das partículas no meio, era então suspensa sobre uma solução 4,5M de K_2CO_3 , dentro de um kitassato. Fazia-se vácuo no sistema e depois injetava-se N_2 até atingir-se a pressão atmosférica, sendo este procedimento repetido por três vezes. O conjunto cesta + amostra era então introduzido na solução, a temperatura de 50 ± 5°C e com agitação mecânica, estando o sistema sob vácuo. Tanto a agitação como a temperatura eram mantidas constantes durante o período de 16hs de impregnação.

Tabela 1 - Análise imediata do carvão e composição médias das cinzas

CARVÃO BENEFICIADO		CINZAS (53% CZ; % PESO)			
análise imediata:	% peso	SiO ₂	61,1	K ₂ O	1,1
umidade	6,4	Al ₂ O ₃	25,3	Na ₂ O	0,6
materiais voláteis, b.s.*	28,4	Fe ₂ O ₃	4,1		
cinzas, b.s.*	29,4	MgO	3,3	outros	1,2
carbono fixo, b.s.*	42,2	CaO	2,7		
densidade	1,61 g/cm ³				

* b.s. - Base Seca

Catalisador IV - Este catalisador foi preparado através da reimpregnação, a partir do CAT III, nas mesmas condições de impregnação utilizadas quando do seu preparo.

Os catalisadores foram caracterizados e avaliados através de métodos analíticos e cinéticos. Os analíticos constaram de espectrofotometria por emissão de chama, microscopia eletrônica, microsonda, difração de raios X, DTA-TGA e adsorção de N₂ pelo método de BET. A avaliação cinética foi feita numa termobalança, operando isotermicamente, à pressão atmosférica e vazão constante de vapor d'água como agente gaseificante. Maiores detalhes da aparelhagem e do procedimento experimental encontram-se em trabalhos anteriores, (1, 2 e 4). A conversão de carbono com o tempo foi calculada para o carvão pirolisado e com catalisador, pela seguinte equação:

(1) $X = (Mo - Mi) / (Mo - MCz)$ (g carbono reagido/g carbono inicial)
onde: Mo, massa inicial de carvão pirolisado; Mi, massa de carvão num dado instante; Mcz, massa final de cinzas. Determinou-se a massa de cinzas após o término da gaseificação, queimando-se o resíduo com ar numa mufla à temperatura de 800 ± 25°C por cerca de 2hs.

3. RESULTADOS

As análises de espectrofotometria por emissão de chama encontram-se na tabela 2, e os resultados mostraram que os teores de potássio, depositados nos catalisadores, não se alteraram tão significativamente com o método empregado.

Os resultados de superfície específica encontram-se também na tabela 2. Observou-se que o carvão virgem quando pirolisado sofreu uma acentuada redução da superfície específica da ordem de seis vezes e com a impregnação do suporte, carvão pirolisado, foi observada uma menor redução de aproximadamente quatro vezes.

Tabela 2 - Análises de espectrofotometria por emissão de chama, superfície específica e taxas de gaseificação para o carvão pirolisado e CAT I, CAT II, III e IV.

	CARVÃO PIROLISADO	CAT I	CAT II	CAT III	CAT IV
% K, peso	0,3	3,0*	3,5*	3,1*	3,1*
BET (m ² /g) ^V	3,8	1,0	-	1,1	1,0
900°C	0,06	0,09	0,12	0,09	0,17
Ri ^Δ 950°C	0,13	0,17	-	-	0,19

Obs. - Carvão virgem ou beneficiado, 24 m²/g e 0,11% K em peso; * estes teores não incluem o potássio original do carvão pirolisado; Δ taxa de gaseificação, (x=0), (g carbono reagido/g carbono restante, min); erro da análise ± 6%, peso; V erro da análise ± 10%, m²/g.

Através da microscopia eletrônica constatou-se que o suporte (carvão pirolisado) utilizado não apresentava mais as suas características petrográficas originárias, plastificou.

Análises realizadas, utilizando a técnica da microsonda mostraram que a distribuição metálica do potássio foi heterogênea, concentrando-se preferencialmente na superfície (casca) da partícula para o CAT I e foi praticamente homogênea para o CAT IV, fotos 1-2 e 3-4, respectivamente. As fotografias representativas do comportamento das N partículas analisadas.

Estudou-se a influência dos métodos de impregnação, na taxa de reação de gaseificação catalítica a temperatura de 900°C, onde a reação química é a etapa controladora do processo (15 e 16), figura 1. Foram realizadas pelo menos duas experiências para cada caso. Notou-se nitidamente um acentuado efeito catalítico quando comparou-se as curvas obtidas para os catalisadores estudados com a do carvão pirolisado sem catalisador. Observou-se que com o CAT IV a taxa de gaseificação foi sensivelmente maior que a dos CAT I e III, para um mesmo teor de metal como também mostrado pela tabela 2. O CAT II, mesmo apresentando um maior teor do metal, não sobrepujou o efeito catalítico obtido com o CAT IV, ficando em nível inferior de atividade, tabela 2 e figura 1.

Devido ao desempenho superior apresentado pelo CAT IV, acompanhou-se o perfil de distribuição do metal no suporte (carvão pirolisado) ao longo da reação, para conversões de carbono de 0,0; 0,5 e 1,0; através da microsonda como mostrado pelas fotos 4, 5 e 6; respectivamente. Tomou-se o cuidado de se fazer pelo menos três cortes ao longo de cada partícula, como

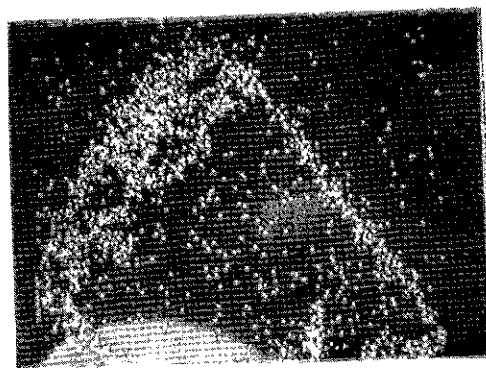


Foto 1

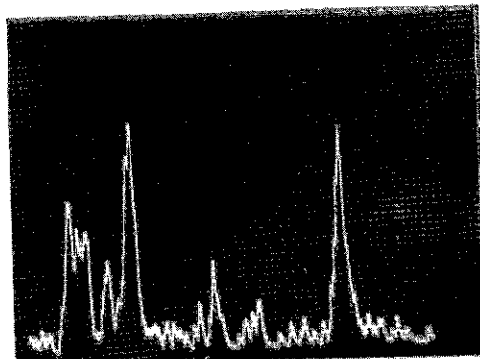


Foto 2

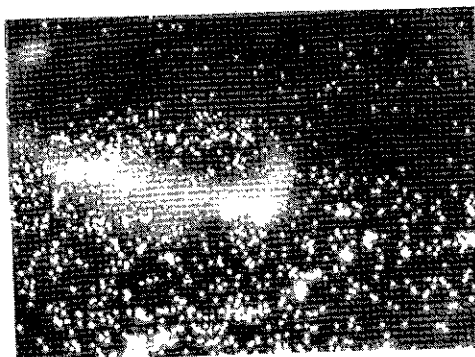


Foto 3



Foto 4

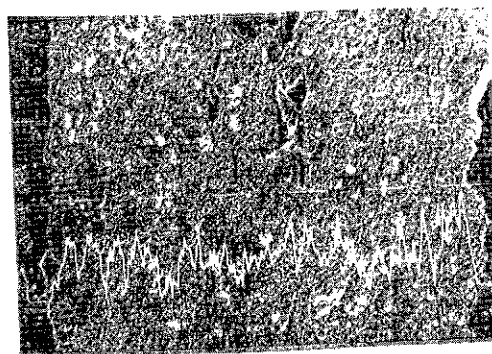


Foto 5

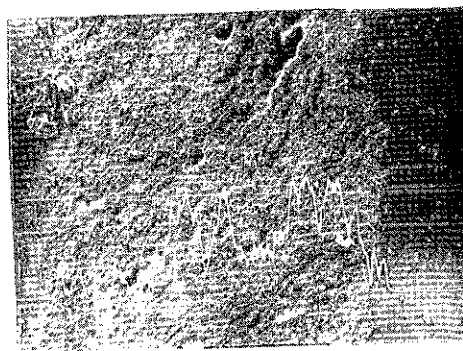


Foto 6

Fotos, 1 e 2, CAT I e 3 e 4 CAT IV; distribuição pontual e do perfil de K no suporte, carvão pirolisado. Perfil de distribuição para diferentes conversões de carbono; foto 4, $X = 0,0$; foto 5, $X = 0,5$ e Foto 6, $X = 1,0$. Escala das fotos, 100 μm /traço.

evidenciado na foto 6; sendo os perfis apresentados um espelho representativo da distribuição do metal. A linha tracejada, nas fotos, mostra o local do bombardeamento e este representa o perfil registrado com a sua escala. Observou-se que com avanço da reação há uma migração do metal.

Foram feitas análises por difração de raio X no carvão virgem, carvão pirolisado, CAT III, CAT IV e ainda na amostra do CAT IV totalmente gaseificada ($X = 1,0$) a 900°C . Não se observou alterações da dispersão do K_2CO_3 no suporte (carvão pirolisado), quando se comparou os picos relativos dos difratogramas dos CAT III e IV. Para a amostra gaseificada, não foi constatada nenhuma sinterização de K_2CO_3 e sim um aumento significativo do composto KAlSiO_4 .

Além disso, avaliou-se a influência do método de impregnação sobre a reação de gaseificação à temperatura de 950°C , onde os efeitos difusivos são a etapa controladora do processo (15 e 16). O CAT I e IV apresentaram a mesma atividade catalítica, e quando comparados com o carvão pirolisado sem catalisador, o efeito catalítico foi muito pequeno, como mostrado na figura 2 e tabela 2.

Finalmente, foram realizadas análises de DTA-TGA para o carvão pirolisado sem catalisador e o CAT IV, sob fluxo de N_2 e taxas de aquecimento constantes até temperaturas de cerca de 1.140°C . Registraram-se, reações exotérmicas à 900°C e uma maior perda de peso com o CAT IV.

4. DISCUSSÃO

Antes de se dar início a discussão dos resultados, vale a pena ressaltar a particularidade desses sistemas catalíticos, no tocante ao suporte, que além desta função ainda participa da reação como matéria carbonosa a ser consumida.

A metodologia utilizada na preparação dos catalisadores não influenciou tão significativamente nos teores de potássio, tabela 2. O longo tempo de impregnação e as filtrações, utilizando a própria solução de impregnação para lavagem, foram, provavelmente, as etapas do preparo que controlaram a concentração do metal no carvão pirolisado, já que as concentrações das soluções empregadas não diferiram muito entre si, estando próximas da saturação. Outro fator importantíssimo, foi a temperatura de pirólise empregada na obtenção do suporte, visto que esta descaracterizou o carvão original (17 e 18), como observado pela microscopia eletrônica, e que gerou uma acentuada redução da superfície específica, tabela 2. Isto, possivelmente, originou uma significativa redução no volume dos microporos, favorecendo a predominância dos meso-macroporos (18). Por isso, os aumen-

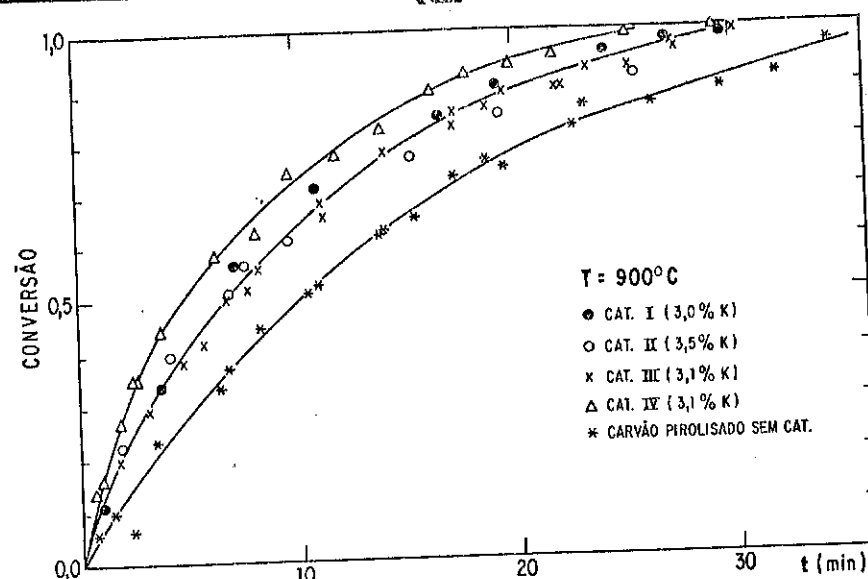


Figura 1 - Efeito dos métodos de impregnação na gaseificação catalítica.

tos da concentração do metal no suporte, concernentes aos métodos utilizados, não se evidenciaram, já que nesta faixa de porosidade (meso-macroporos) as resistências à impregnação são muito pequenas, quando comparadas com as dos microporos. Devido a todos esses fatores, a etapa controladora dos ganhos de atividade catalítica estaria diretamente relacionada a um aumento da concentração nestes microporos principalmente.

Quando comparou-se os CAT I e II, figura 1 e tabela 2, observou-se que o pequeno aumento na concentração do metal e consequentemente da atividade, estaria associada a solução saturada empregada, já que, os outros parâmetros foram mantidos constantes. Os CAT I e III, apesar de métodos diferentes de preparo, apresentaram o mesmo teor de metal e a mesma atividade catalítica explicável pelos fatos anteriormente discutidos. Entretanto, após a reimpregnação, o CAT IV mostrou-se mais efetivo, aumentando a sua atividade catalítica em relação aos CAT I e III, com o mesmo teor de metal e também para com o CAT II, com maior teor de potássio, como visto pela figura 1 e tabela 2. Acredita-se que tenha ocorrido uma maior dispersão e/ou penetração do metal nos microporos do suporte (carvão pirolisado), acarretando um contato mais íntimo do carvão-metal, aumentando significativamente a taxa inicial de reação e encurtando o tempo final para conversão total (16). Assim era esperado que o pequeno aumento da concentração de potássio nos microporos, com o CAT IV, não seria detectável em virtude do erro experimental da análise de espectrofotometria. A precisão de medida

da superfície específica feita com N_2 , pelo método de BET, não permite distinguir os CAT I, III e IV, tabela 2, já que o N_2 não caracteriza muito bem a microporosidade existente no carvão, sendo utilizado mais como um dado comparativo. Estudos recentes (17, 18 e 19), citam o CO_2 como o adsorbato que melhor caracteriza a superfície específica em materiais carbonosos, basicamente microporosos. Além disso, o grau de dispersão obtido pelas análises por difração de raio X para os CAT III e IV foi o mesmo, pois, o tamanho do cristal de K_2CO_3 está bem abaixo da precisão do aparelho. Entretanto através da microsonda, evidenciou-se pelas fotos 1-2 e 3-4 uma distribuição metálica praticamente heterogênea no CAT I e homogênea no CAT IV, respectivamente, podendo ter sido esta distribuição um dos fatores de determinantes no ganho de atividade catalítica com o CAT IV.

A partir dos resultados obtidos para o CAT IV, acompanhou-se a distribuição do metal com o avanço da reação; fotos 4, 5 e 6; observando-se uma migração do metal. Por isso, a distribuição inicial homogênea do metal favoreceria tanto a atividade inicial, pelo alto contato carvão-metal (nº de sítios ativos), como também, a sua migração, porque não estaria tão sujeita aos efeitos difusivos através da camada de cinza formada posteriormente (4, 9, 15 e 16). Além disso, por operarmos a temperatura próxima à do ponto de difusão do K_2CO_3 ($891^\circ C$), isto, por si só, proporcionaria uma maior mobilidade ao metal (10 e 16), facilitando a migração e aumentando ainda mais a sua atividade catalítica. Foi observado um efeito catalítico constante em todo o decorrer da reação, influenciando na redução do tempo final de conversão total, onde os contatos carvão-metal são reduzidos. Provavelmente, esta migração do metal pode ter acompanhado a frente de reação. Isto poderia estar relacionado a estudos anteriores (1 e 2), através de modelos matemáticos da literatura para processo não catalíticos, que nesta temperatura ($900^\circ C$) o carvão em estudo, ajusta-se muito bem ao modelo do núcleo não reagido. Contudo, esta migração junto com a frente de reação, direcionadas para regiões centrais da partícula foto 6 e correlacionadas ao modelo citado acima, tem poucas evidências. Uma delas foi a constatação de K_2CO_3 na amostra totalmente gaseificada e de não ter ocorrido sinterizações detectáveis, utilizando a técnica de difração de raio X, já que esta sinterização seria possível pela alta temperatura utilizada. O questionamento destas especulações ficaram evidentes quando avaliou-se a foto 5, onde foi observado uma distribuição do metal bem mais homogênea, quando comparada com a foto 4, sugerindo o modelo da reação contínua (1 e 2). Outro fato importante, foi a desativação de parte do catalisador devido a reação deste com as cinzas (9, 16, 20 e 21), como observado pela di-

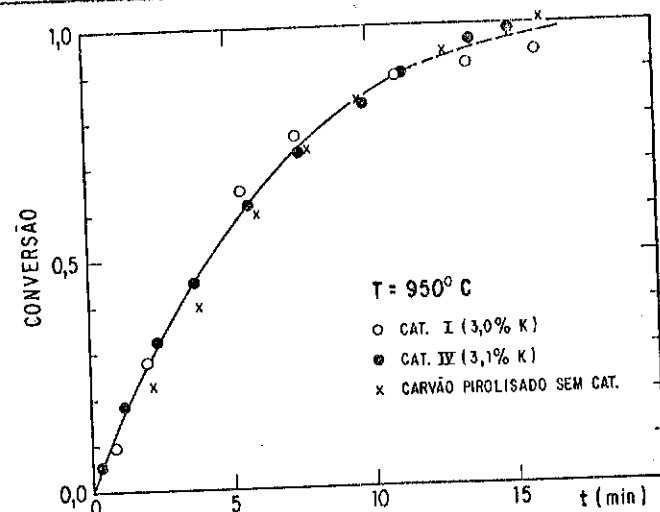


Figura 2 - Influência dos métodos de impregnação a temperatura onde os efeitos difusivos são predominantes.

fração de raio X e as análises de DTA-TGA. Esta desativação reteve parte do metal em regiões aleatórias da partícula, gerando aglomerados de $KAlSiO_4$ e perda de fase ativa. Com isso, mascarou, em parte, a migração e as possíveis evidências de correlação com os modelos.

Estudos anteriores utilizando o mesmo carvão, aparelhagem e catalisador (15 e 16), e outros (22, 23), correlacionaram o efeito catalítico ao nº de centros ativos, em carvões com alto teores de cinzas. Por isso, aumentos sensíveis destes centros ativos, através do método de preparo utilizado, influenciariam de maneira significativa na atividade catalítica (24), sobrepujando assim o efeito catalítico natural das cinzas originais do carvão.

Finalmente avaliou-se os CAT I e IV a temperatura de 950°C onde os efeitos difusivos são a etapa controladora do processo (15 e 16), figura 2 e tabela 2. Observou-se que independente do método utilizado, os catalisadores apresentaram a mesma atividade, e que o efeito catalítico em relação ao carvão pirolísado sem catalisador, foi praticamente desprezível evidenciando a predominância dos efeitos difusivos frente a reação química.

5. CONCLUSÃO

Os métodos de impregnação não surtiram os efeitos esperados devido principalmente a alta temperatura utilizada na obtenção do suporte, ao longo tempo de impregnação e as lavagens realizadas na filtração. Isto evidenciou-se pela distribuição heterogênea do metal no suporte e na atividade catalítica, para com uma só impregnação. Já na reimpregnação, CAT IV, foi

a técnica que mostrou-se mais efetiva, apresentando uma distribuição homogênea do metal, aumentando significativamente a atividade catalítica e encurtando o tempo final de conversão total, quando comparada com os CAT I, II e III, e o carvão pirolísado sem catalisador. O potássio, favorecido por sua mobilidade a temperaturas próximas a de sua fusão, reagiu com as cinzas formando aglomerados de $KAlSiO_4$ e migrou, provavelmente, acompanhando a frente de reação. Confirmou-se a predominância dos efeitos difusivos frente a reação química, à temperatura de 950°C, independentemente dos métodos de preparo dos catalisadores.

--- --

Os nossos sinceros agradecimentos:

- Ao colega Pedro Aurélio C. Cordeiro, do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pelas análises e discussão dos resultados obtidos na microsonda.

- Ao colega José Antonio G. Menezes, do Programa de Metalurgia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), pelas análises de difração de raio X.

- Ao Dr. Hosan Ahmed A.A. Rehim, do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Migueis (CENPES), pela colaboração na discussão e interpretação dos difratogramas de raio X.

- Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), e em particular a colega Leonice Bezerra Coelho pelas análises de espectrofotometria de emissão de chama.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) CASTELLAN, J.L. Cinética da Gaseificação de Carvão-I. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, R.J., 1978. 123 p.
- (2) MARCÍLIO, N.R. Cinética da Gaseificação de Carvão-II. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, R.J., 1979. 170 p.
- (3) TOSCANI, H. Gaseificação de Carvão em Leito Fluidizado sob Pressão em Reator de Bancada. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, R.J., 1979. 168 p.
- (4) SANTOS, M.D.C. Estudo dos Efeitos Catalíticos na Gaseificação de Carvão. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, R.J., 1981. 115 p.
- (5) SOUZA, Guilherme L.M. & MONTEIRO, José L.F. Gaseificação de Carvão Nacional com Gás Carbônico. Revista Brasileira de Engenharia, R.J., 2 (1): 19-30, Dez. 1984.
- (6) TAYLOR, H.S. & NEVILLE, H.A. Catalysis in the Interaction of Carbon With Steam and With Carbon Dioxide, Journal of the American Chemical Society, 43: 2055-2071, Jun. 1921.

- (7) HAYNES, W.P. et alii. Catalysis of Coal Gasification at Elevated Pressure, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 131: 179-202, 1974.
- (8) VERRA, M.J. & BELL, A.T. Effect of Alkali Metal Catalysis on Gasification of Coal Char, Fuel, England, 57: 194-200, Apr. 1978.
- (9) MCKEE, D.W. et alii. The Catalysis of Coal Gasification Chemtech, : 624-29, Oct. 1983.
- (10) MCKEE, D.W. & CHATTERJI, D. The Catalyzed Reactions of Graphite With Water Vapor. Carbon, 16: 53-7. 1978.
- (11) FURLONG, L.E. & NAHAS, M.C. Catalytic Coal Gasification-Process Research and Development. in: tenth synthetic pipeline Gas Symposium, Chicago, 1976. Anais, 1976. V. 1. p. 11-21.
- (12) HIRSCH, R.L. et alii. Catalytic Coal Gasification: An Emerging Technology. Science, 215 (4529): 121-127. 1982.
- (13) KUBIAK, H. et alii. Application of K₂CO₃ Catalyst in the Coal Gasification Process Under Nuclear Heat, Fuel, 62: 242-45. Feb. 1983.
- (14) NAHAS, N.C. Exxon Catalytic Coal Gasification Process, Fuel, 62: 239-41. Feb. 1983.
- (15) SOUZA, Guilherme L.M. & SCHMAL, Martin. Efeito do Potássio na Gaseificação do Carvão com Vapor D'Água. in: 2º Seminário de Catálise, I, São Paulo, 1983. Anais São Paulo, IBP, 1983. p. 409-22.
- (16) SOUZA, Guilherme L.M. & SCHMAL, Martin. Gaseificação de Carvão com Al₂O₃ to Teor de Cinzas na Presença de K₂CO₃. in: 9º Simpósio Ibero Americano de Catálise, I, Lisboa, 1984. Anais Lisboa, 1984. p. 693-702.
- (17) MAHAJAM, O.P. & WALKER, P.L. Jr. Porosity of Coal and Coal Products, in: Analytical Methods for Coal and Coal Products, New York, Academic Press Inc., 1978. V. I. p. 125-62.
- (18) CALDEIRA, Jorge G.F. Effects of Solvent Extraction upon Porous Nature of Coals, Tese de M.Sc., The Pennsylvania State University, 1981.
- (19) OTTO, K. et alii. Catalysis of Carbon Steam Gasification by ash Components from two Lignites, Fuel, 58: 85-92. Feb. 1979.
- (20) KUHN, L. & PLOGMAN, N. Reaction of Catalysts With Mineral Matter During Coal Gasification, Fuel, 62: 205-208. Feb. 1983.
- (21) MIMS, C.A. & PABST, J.K. Role of Surface Salt Complexes in Alkali-Catalysed Carbon Gasification, Fuel, 62: 176-79. Feb. 1983.
- (22) HUHN, E. et alii. Investigations on the Alkali-Catalysed Steam Gasification of Coal: Kinetics and Interactions os Alkali With Carbon, Fuel, 62: 196-99, Feb. 1983.

- (23) OTTO, K. & SHELEF, M. Catalytic Steam Gasification of Carbon: Effect of Ni and K on Specific Rates. in: Proceedings of VIth International Congress on Catalysis, I, London, 1976, Anais, London, 1976, p. 1082-1092.
- (24) JOHNSON, J.L. The Use of Catalysts in Coal Gasification. Catalysis Reviews. Sci. Eng. 1 (14): 131-151. 1976.

NOVA TÉCNICA DE REGENERAÇÃO PARA CATALISADORES DE REFORMAÇÃO

- . Emanuel Thomaz dos Reis¹
- . Jorge de Paula²
- . Silvio José Vieira Machado³

RESUMO

O enxofre ligado aos sítios metálicos (platina) dos catalisadores de reformação se converterá a sulfato quando se utilizam os procedimentos atuais de regeneração. Experimentos, visando a modificação do procedimento de regeneração, in situ, normalmente em uso, foram realizados em escala de bancada no CENPES, objetivando as remoções de enxofre e sulfato. A nova técnica de regeneração foi introduzida nas unidades de reformação catalítica em operação na PETROBRÁS.

ABSTRACT

The sulphur bonded to the metallic sites (platinum) of reforming catalysts will be converted into a sulfate form when actual regeneration procedures are made. Bench-scale experiments were run aiming at the removal of sulphur and sulfate contents by CENPES-Developed Regeneration process step, in situ, other than the one used in current regeneration process. The developed technique was implanted in the catalytic reforming units operating at PETROBRÁS.

1. HISTÓRICO

O catalisador utilizado em uma das unidades de reformação da PETROBRÁS apresentou baixa atividade após a avaliação de um teste em escala industrial. Na época cogitou-se pela troca deste catalisador por um mais moderno fornecido pela mesma companhia licenciadora do processo⁽¹⁾.

Contactado, o Centro de Pesquisas da PETROBRÁS (CENPES) sugeriu a avaliação do referido catalisador em escala de bancada.

1,2,3 - Engenheiro Químico, Divisão de Catalisadores do Centro de Pesquisas da PETROBRÁS S.A.

A partir do estudo da performance dos catalisadores virgem e usado, e posteriores análises físico-químicas, mostrou-se necessária uma remoção de sulfato. Após a implantação do procedimento de remoção do sulfato em escala industrial, a unidade passou a operar satisfatoriamente chegando a trabalhar com 51% de pureza de hidrogênio no gás de reciclo.

Este fato incentivou o grupo de Reforma e Hidroprocessos da Divisão de Catalisadores do CENPES a realizar estudos na área de contaminação e remoção do enxofre e compostos de enxofre existentes nos catalisadores de reformação.

2. INTRODUÇÃO

A partir da solicitação do órgão competente da PETROBRÁS, foram realizados estudos visando a remoção de enxofre e a verificação da remoção de sulfato nos catalisadores de reformação⁽²⁾.

Tais catalisadores, em seu ambiente reacional, tendo sido pré-sulfetados ou não, terão no final de campanha um teor de enxofre em torno de 200 ppm. Este é um valor de equilíbrio advindo do enxofre contido na carga⁽³⁾.

Na etapa de queima de coque, durante a regeneração, o enxofre adsorvido nos sítios metálicos se converterá a SO₂ e/ou a SO₃ dependendo das condições operacionais da etapa de queima de coque.

O sulfato compete com o cloro, através de um impedimento estéreo, no suporte catalítico (alumina). O resultado final é a subcloração do catalisador durante a etapa de regeneração e também durante a campanha operacional da unidade.

Portanto a remoção do sulfato formado e do enxofre adsorvido no metal assume uma importância fundamental.

Foram desenvolvidos dois experimentos em escala de bancada, denominados objetivo I (remoção de sulfato) e objetivo II (queima de enxofre sem formação de sulfato), e obtidas as condições operacionais aplicáveis às unidades industriais.

3. EXPERIMENTAL

Foram utilizados, nos experimentos, catalisadores industriais num microrreator de aço inoxidável. Na figura 1 é explicitado o esquema da Unidade de Bancada utilizada nos testes de queima de enxofre. Para os testes de dessulfatação o ar e o nitrogênio foram substituídos por hidrogênio.

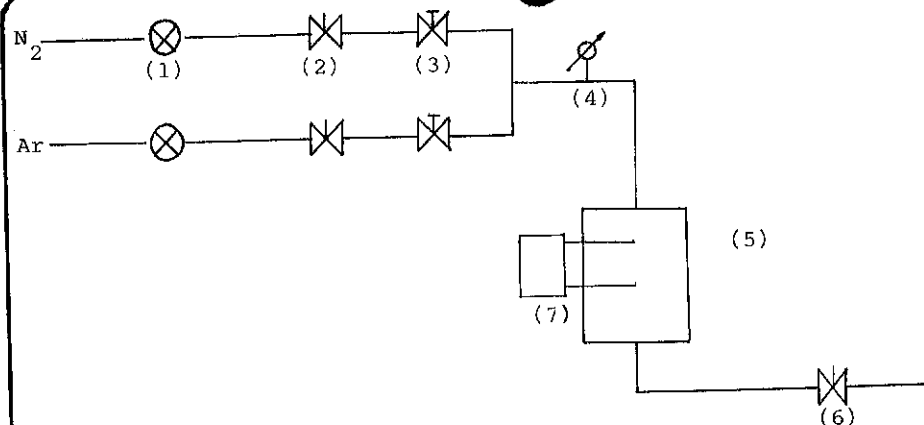


FIGURA 1 - ESQUEMA DA UNIDADE DE BANCADA

Pressão: 50 LBS/IN² = 3,3 kg/cm²

Vazão N₂ : 117,14 ml/min

Vazão O₂ : 2,86 ml/min

(1) Válvulas Reguladoras de Pressão

(2) Válvulas Micrométricas

(3) Válvulas de Bloqueio

(4) Manômetro

(5) Fornalha de Radiação com Reator

(6) Válvula Micrométrica

(7) Indicador de Temperatura (DORIC)

O aquecimento do sistema foi feito por uma fornalha de radiação. Os gases utilizados, hidrogênio e nitrogênio ultra-puros e ar sintético super-seco, foram fornecidos pela White Martins. Os produtos químicos empregados foram fornecidos pela Divisão de Química deste Centro de Pesquisas.

3.1 - Procedimento e Resultados

3.1.1 - Objetivo I

Neste teste foi verificada a remoção do sulfato do catalisador.

Utilizou-se, num microrreator, 2,0g do catalisador (Pt-Ge/Al₂O₃) amostrado do topo do leito do primeiro reator da unidade industrial. Este catalisador continha originalmente 0,80% p/p (8000 ppm) de enxofre, medidos por fluorescência de Raios-X contra um padrão (amostra de catalisador virgem).

O teste analítico UOP742-73T mostrou que todo o enxofre estava sob a forma de sulfato.

Utilizou-se uma taxa de aumento de temperatura de 56°C/h para atingir-se a temperatura de teste de 510°C. A pressão utilizada foi de 7kg/cm². Estas variáveis operacionais são as normalmente utilizadas pela licenciadora do processo⁽⁴⁾.

Aqueceu-se o leito catalítico com nitrogênio até 510°C quando este foi trocado por hidrogênio. Neste ponto considerou-se iniciado o teste.

A vazão de hidrogênio de 120 ml/min empregada, respeitou a relação "Máxima Vazão de H₂ de Reciclo/Massa de Catalisador" usada pela unidade industrial.

O cálculo da vazão de hidrogênio é mostrado abaixo:

Base de cálculo: Unidade de Reformação Catalítica

Vazão do Gás de Reciclo: 6×10^6 moles de H₂

QH₂ : $6 \times 10^6 \times 22,4 : 134,40 \times 10^6$ l/h

Massa de Catalisador: 40 ton = 40×10^6 g

QH₂/M: $134,40 \times 10^6 = 3,36$ l/g

QH₂/M : 0,06 l/g.min

Para 2,0g de catalisador QH₂ = 0.120 l/min

Onde: QH₂ = Vazão de hidrogênio (l)

M = Massa de catalisador (g)

O enxofre dessorvido do catalisador foi acompanhado, qualitativamente, pelo uso de papel de acetato de chumbo. Após sete horas de testes o teor final de enxofre caiu para 524 ppm, ou seja apenas 124 ppm acima do limite recomendado pela licenciadora do processo.

3.1.2 - Objetivo II

Neste teste foi estudada a remoção de enxofre do catalisador. Foi usado um microrreator com 2,0g de catalisador (Pt-Sn/Al₂O₃) pré-sulfetado a 370°C e amostrado após uma corrida na unidade Berty 512. Este catalisador continha 193 ppm de enxofre, adsorvido na platina, medido por Fluorescência de Raios X contra um padrão (catalisador virgem).

O aquecimento do leito catalítico foi feito a uma taxa de 56°C/h em fluxo de nitrogênio. Ao atingir 250°C foi injetado ar sintético ajustando-se a composição do gás de queima em 99,50% de N₂ e 0,50% de O₂ (v/v).

A partir deste ponto a temperatura sofreu incrementos de 10 em 10°C, obedecendo o critério de somente efetuar-se tal aumento se o gás efluente do reator estivesse isento de SO₂. Estabeleceu-se como limite superior a temperatura de início da queima de coque.

A detecção de SO₂ foi feita passando-se o gás efluente por uma solução de KI + KIO₃ + HNO₃ + Goma de Amido. O teste para o CO₂ foi realizado mediante o borbulhamento do gás numa solução 12N de Ca (OH)₂, após passagem, visando evitar interferências, por um frasco lavador de gases contendo K₂Cr₂O₇ para a remoção de SO₂.

A pressão utilizada foi de 3,5 kg/cm² que é o limite inferior recomendado pela licenciadora do processo, para as unidades industriais, na etapa de queima de coque. A vazão de queima, de 120ml/min, foi estimada considerando a máxima vazão do um compressor de reciclo da unidade industrial.

Após 13 horas de teste o teor de enxofre caiu para menos que 100 ppm, medidos pelo método de Fluorescência de Raios-X.

4. APLICAÇÃO INDUSTRIAL

O procedimento de regeneração do catalisador de reformação, desenvolvido em escala de bancada, foi aplicado nas seguintes unidades industriais:

ANO	UNIDADE OPERACIONAL	PROCEDIMENTO	CATALISADOR
1983	A	Dessulfatação	(Pt-Ge)
1983	B	Queima de Enxofre e Dessulfatação	(Pt-Ge)
1983	C	Queima de enxofre e Dessulfatação	(Pt-Re)
1983	D	Queima de enxofre e Dessulfatação	(Pt-Sn)
1984	A	Queima de enxofre	(Pt-Ge)
1984	C	Queima de enxofre e Dessulfatação	(Pt-Re)

- Condições operacionais da Queima de Enxofre:
Temperatura do leito catalítico: base
Composição do gás de queima: 99,5% molar N₂ e 0,5% molar O₂
Vazão do gás de queima: a máxima possível
Pressão: 5-7 kg/cm²
- Condições operacionais da Dessulfatação:
Temperatura do leito catalítico: 510°C
Vazão de hidrogênio: a máxima possível
Pressão: 5-7 kg/cm²

No início de 1983, após sua campanha operacional, uma unidade de reforma catalítica teve os seus reatores abertos e colhidos amostras de catalisador depois da queima de coque. Estas amostras analisadas tem o índice a nas análises de enxofre (Sa) e cloro (Cla). Depois da campanha posterior a unidade novamente, em fins de 1983, foi preparada para os novos procedimentos de queima de enxofre e queima de coque.

Após tais procedimentos, os reatores foram abertos e amostrados os catalisadores. Analisados, tiveram o índice d como identificação nas análises de enxofre (Sd) e cloro (Cld).

Tais valores são plotados na tabela II.

TABELA II

AMOSTRA	Cla(% p/p)	Sa(ppm)	Cld(% p/p)	Sd(ppm)
K AT	0,23	6600		1900
K AM	0,15	7800	0,20	3700
K AF	0,14	8400		1800
K BT	0,12	800		400
K BM	0,20	1300	0,56	700
K BF	0,20	2000		1200

onde: T: topo M: meio F: fundo

A: 1º reator B: 2º reator

Existe uma grande dificuldade na realização de uma amostragem representativa, de um determinado trecho do leito de catalisador, do reator de uma unidade industrial. Ao ser descarregado o leito de catalisador forma um vórtice misturando catalisador do topo, meio e fundo entre si.

Para solucionar estes problemas de amostragem foi implementada em uma unidade de Reforma Catalítica a colocação de cestas, contendo catalisadores, em pontos estratégicos do leito do reator. Para minimizar os problemas de fluxo, dentro do reator, as cestas são construídas com fios finos de aço inoxidável formando telas. Tais cestas são identificadas e podem ser facilmente separadas na fase de peneiramento das partículas de catalisador.

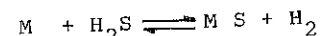
5. DISCUSSÃO

A regeneração de um catalisador é praticada com o propósito de prolongar seu uso, utilizando-se um conjunto de operações específicas, já que este é desativado normalmente quando em operação.

Uma das causas básicas da desativação de catalisadores de reformação é advinda da ação de contaminantes, dentre os quais o enxofre é o mais di-

fundido. Em presença do catalisador de platina os componentes orgânicos do enxofre existentes na matéria-prima, nafta, são submetidos à hidrogenação destrutiva até se obter o sulfeto de hidrogênio e o hidrocarboneto correspondente(5).

A contaminação ocorre normalmente como resultado de uma adsorção química estável do enxofre sobre a superfície do metal:



Devido a alta estabilidade dos sulfetos de metais o equilíbrio da reação se desloca para a direita. A adsorção do enxofre é um fenômeno dinâmico influenciado pelas características físicas da superfície do catalisador, tais como: teor de metais ativos, área específica, dispersão metálica, temperatura de superfície e pela concentração de enxofre no meio ambiente reacional. O resultado final deste balanço é um teor médio de 200ppm de enxofre adsorvido no metal.

As análises dos catalisadores das quatro unidades industriais existentes no Brasil, mostraram a existência de teores de enxofre, sob a forma de sulfato de até 8.400ppm quando o teor máximo permissível seria de 400ppm (recomendado pela licenciadora do processo).

O sulfato é formado sobre o suporte catalítico na etapa de regeneração, durante a queima de coque, onde o enxofre adsorvido nos sítios metálicos transforma-se em SO_2 e/ou em SO_3 .

Os licenciadores do processo de reforma catalítica registram em seus manuais de operação a temperatura de $454^\circ C$ e de $482^\circ C$ como sendo a máxima temperatura que o leito catalítico deve alcançar durante a queima de coque. De acordo com nossos testes demonstrou-se que à temperatura base $+20^\circ C$ iniciava-se a queima de carbono e portanto acima desta temperatura haveria a possibilidade de formação de sulfato sobre o suporte do catalisador.

A partir dos dados obtidos em laboratório implantou-se o procedimento da queima do enxofre, nas unidades operacionais. As condições de queima industrial foram adaptadas daquelas usadas nos testes laboratoriais.

Os teores de SO_2 são acompanhados na entrada e saída de cada reator, mediante a utilização de tubos Draeger específicos, até a concentração cair para traços ou, em unidades em que não há a possibilidade de neutralização do gás ácido da queima, considera-se a igualdade dos valores de concentração de SO_2 .

Duas observações muito importantes ocorreram durante o procedimento industrial da queima de enxofre: 1) A remoção do enxofre na forma de SO_2 é iniciada após um tempo médio de indução de 4 horas; 2) A etapa, queima de coque, teve o seu tempo reduzido em 10 horas, em média. Isto pode estar ligado ao fato de que quando se realiza uma queima de coque normal tem-se também a queima do enxofre presente. Este assunto deverá ser estudado posteriormente devido a sua importância.

O estudo sobre a dessulfatação demonstrou a validade e aplicabilidade industrial do procedimento recomendado pelo licenciador do processo. Segundo informações de técnicos da licenciadora não se consegue em uma única dessulfatação eliminar todo o sulfato do catalisador. Isto deve estar correlacionado a aspectos econômicos, pois a medida que vai se atingindo baixos teores de sulfato sua remoção fica mais difícil, e o gasto de hidrogênio torna-se um impedimento muito forte para sua total eliminação.

6. CONCLUSÃO

- . A dessulfatação só se faz necessária se o teor de sulfato no catalisador exceder 0,04% p/p (400 ppm). (Segundo o licenciador do processo).
- . Não se consegue industrialmente em uma única dessulfatação eliminar todo o sulfato possivelmente por motivos econômicos.
- . O sulfato é fruto da queima do enxofre em condições drásticas de temperatura.
- . O sulfato vai acumulando-se a cada nova regeneração do catalisador.
- . O sulfato impede uma cloração ótima do catalisador, levando a um desbalanceamento da acidez e do efeito indutivo metálico promovidos pelo cloro, resultando numa menor atividade e seletividade.
- . Após a dessulfatação deve-se fazer uma oxidação estendida visando dispersar melhor a platina no catalisador.
- . A remoção de enxofre mediante uma queima controlada é de suma importância para não gerarmos sulfato.
- . A queima de enxofre deve ser efetuada a uma determinada temperatura com gás de queima contendo 0,5% O_2 v/v, até observar-se traços de SO_2 no gás efluente dos reatores.
- . Esta remoção não envolve modificações substanciais nos procedimentos normalmente utilizados pelas unidades de Reforma Catalítica.

. Esta etapa de remoção de enxofre deve fazer parte dos procedimentos de regeneração das unidades de Reformação Catalítica da Empresa, pois ela além de reduzir o tempo de queima de coque, mantém níveis de sulfato aceitáveis para uma boa performance catalítica.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) J. de Paula, S.J.V. Machado - "Avaliação do Catalisador da Unidade de Reformação Catalítica - Relatório Interno.
- (2) J. de Paula, E.T. Reis, S.J.V. Machado - "Consultoria Técnica sobre Catalisadores de Reformação Catalítica" - Relatório Interno.
- (3) J. de Paula, S.J.V. Machado, E.T. Reis - "Efeito da Atividade, Estabilidade e Seletividade de Catalisadores de Reformação". Relatório Interno.
- (4) "Manual de Operação de Unidades de Reformação Catalítica e de Hidrotratamento de Nafta", 1979. (Licenciador do Processo).
- (5) G.M. Senkov, V.P. Pushhavev, L.I. Titova - "Efeito da Platina e do Rênio na Eliminação do Enxofre de Sulfatos de Catalisadores de Reformação". Dokl. Akad. Nauk SSSR, 27 4): 340-2, 1983 (URSS).

ESTUDO DE LIGAS DE PALÁDIO E OURO ATRAVÉS DE ESCA

. Pedro A.P. Nascente¹
 . Sandra G.C. de Castro²
 . John D. Rogers³

RESUMO

Um conjunto de ligas de $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$, com composição variando do Pd puro ($x=1$) ao Au puro ($x=0$), foi analisado através da técnica ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis"). Neste trabalho, medindo a mudança na energia cinética da linha Auger do Au, determinamos a diferença entre os níveis de Fermi da liga e do Au. Medindo a variação da energia de ligação dos níveis de caroço e levando em conta as mudanças no nível de Fermi, discutimos a possibilidade de transferência da carga.

ABSTRACT

As séries of $\text{Pd}_x\text{-Au}_{1-x}$ alloys with compositional range going from pure Pd ($x=1$) to pure gold ($x=0$) has been analysed through ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). In this work, measuring the gold Auger kinetic energies shifts we obtain the Fermi level difference between the alloy and gold. Measuring the core level binding energy shifts and correcting for Fermi level differences we discuss the possibility of charge transfer.

1. INTRODUÇÃO

O sistema PdAu é de grande interesse devido a suas propriedades catalíticas, como atestam inúmeros trabalhos (1-14). Este sistema forma uma série contínua de soluções sólidas com estrutura cristalina fcc ("face centred cubic") (15), sendo particularmente atraente por não apresentar descontinuidade em sua miscibilidade (16).

1 - Pós-graduando do Instituto de Física da UNICAMP

2 - Doutora em Física, professora assistente do Instituto de Física da UNICAMP

3 - PhD em Física, professor titular do Instituto de Física da UNICAMP, falecido recentemente.

A interpretação das propriedades catalíticas de um sistema está associada ao conhecimento de sua composição superficial (17) e a técnica ESCA, ou XPS ("X-ray photoelectron spectroscopy"), é adequada para tal, já que permite identificar a composição elemental de superfícies sólidas, sem ser destrutiva, além de informar sobre o estado químico dos átomos na superfície (18)

Neste trabalho vamos investigar a transferência de carga em uma série de ligas Pd Au_{1-x} a partir do estudo dos espectros de fotoemissão dos níveis de caroço e dos elétrons Auger excitados por "bremsstrahlung".

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Analizamos seis amostras: paládio, ouro e quatro ligas Pd Au_{1-x} , sendo x a concentração nominal. Enquanto os metais puros foram evaporados in situ, as ligas foram por nós fabricadas utilizando-se um forno de arco voltaico, que atinge a temperatura de 3.000°C. Depois de fundidas, foram deformadas plasticamente e homogeneizadas através de tratamento térmico (1.000°C por quatro dias, sob vácuo). Foram então laminadas a frio até se conseguir folhas com aproximadamente 0,2 mm de espessura e 10 cm² de área. Finalmente tiveram uma de suas faces polida até que ficasse espolhada, encontrando-se prontas para serem medidas.

A análise da composição de volume foi feita através de uma microsonda eletrônica, que além de fornecer a concentração, verifica a homogeneidade das amostras. Os resultados sobre as concentrações são dados na tabela 1, com precisão de 1% (porcentagem atômica).

Tabela 1: Composição das ligas

AMOSTRA	Porcentagem Atômica (*) (%)	Concentração Nominal (x)
1	20,3	0,20
2	52,9	0,53
3	73,1	0,73
4	88,1	0,88

Utilizamos nas nossas medidas um espectrômetro de fotoelétrons GCA ESCA-36 da McPherson. A radiação empregada foi Al K_α , com $h\nu = 1.486,6$ eV. O espectrômetro foi calibrado tomando-se como referência a energia de ligação (EL) do nível $4f_{7/2}$ do ouro puro ($E_l=84,0$ eV).

(*) paládio na liga

As amostras eram limpas in situ através de bombardeamento de íons de argônio ("sputtering") durante cerca de 5 minutos, após o que sofriam aquecimento ("annealing"), a uma temperatura entre 500 e 800°C, durante 30 minutos, para que fossem removidos os estragos causados pelo bombardeamento (19). Para se conhecer o grau de limpeza de uma amostra era feito uma varredura na faixa de energia de ligação de 1.000 a 0 eV ("long scan"), observando-se a linha 1s do carbono (a figura 1 mostra espectros "long scan" de Pd, Au e $\text{Pd}_{0,73}\text{Au}_{0,27}$). As medidas foram realizadas com vácuo na câmara do espectrômetro na faixa de 10^{-8} a 10^{-7} Torr.

3. RESULTADOS

Em uma experiência típica de fotoemissão podem ser observados tanto fotoelétrons primários, como também elétrons Auger (20). Enquanto as energias cinéticas dos fotoelétrons primários dependem da energia do fóton incidente, as energias cinéticas dos elétrons Auger são fixas, dependendo apenas dos níveis de energia do átomo no metal.

A relação entre a energia de ligação de fotoelêtron (E_l) referente ao nível de Fermi, a energia cinética (E_c) medida por ESCA, a função trabalho do espectrômetro (Φ_{esp}), e a energia do fóton ($h\nu$) é dada por:

$$E_l = h\nu - \Phi_{\text{esp}} - E_c \quad (1)$$

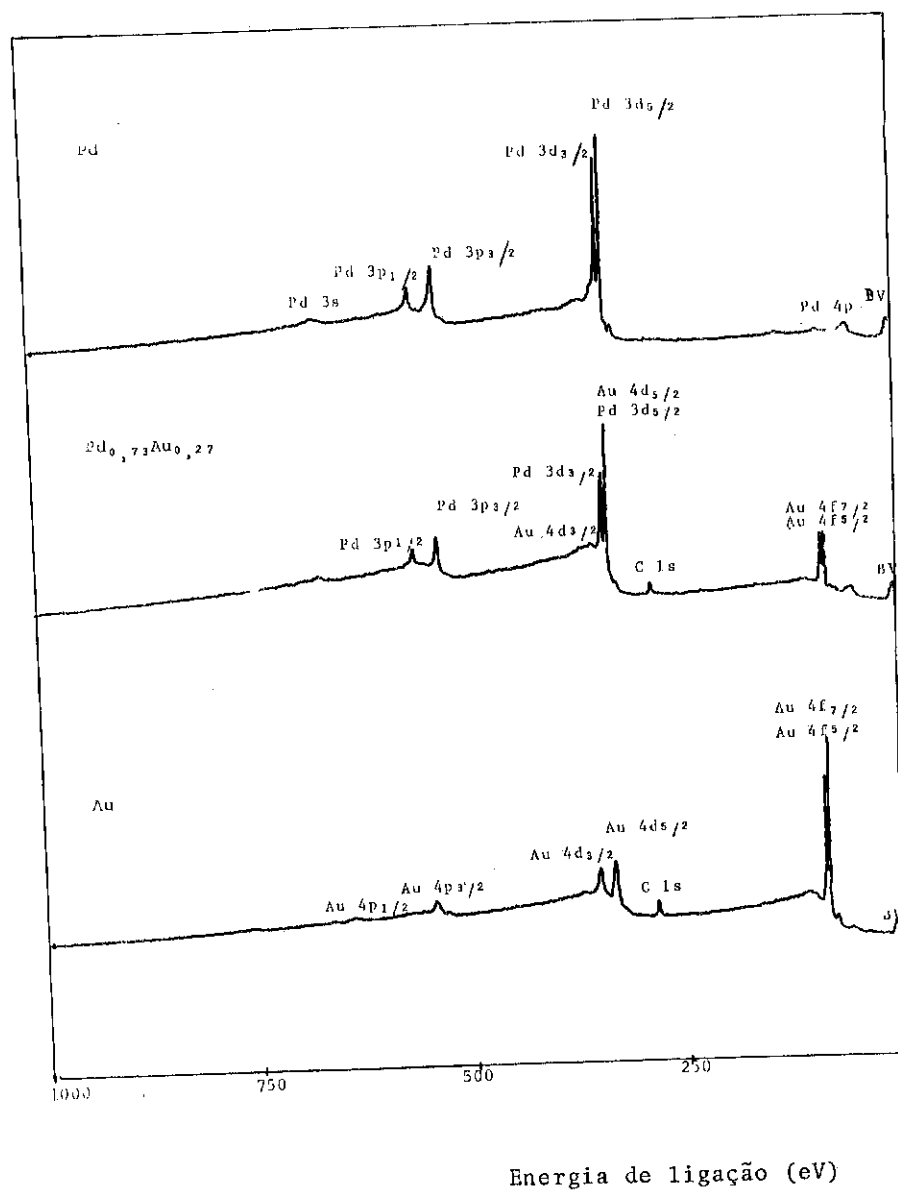
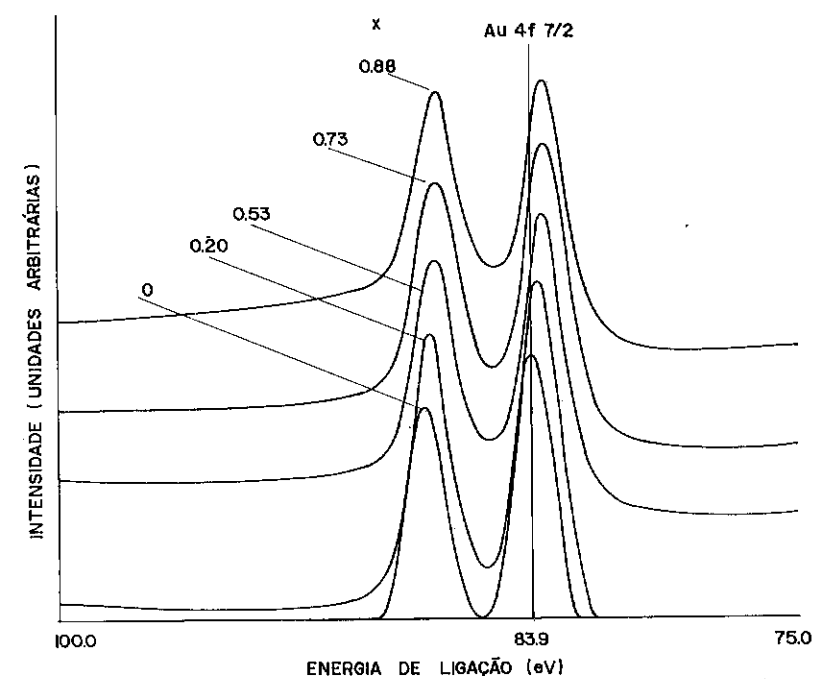
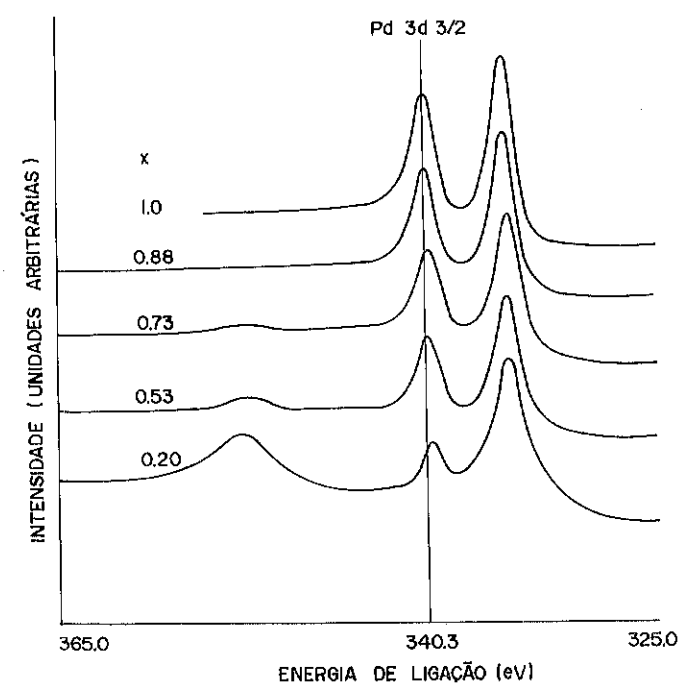
Esta expressão é válida somente para uma amostra metálica que esteja em contato elétrico com o espectrômetro, quando seus níveis de Fermi se igualam (21).

O espectro obtido por ESCA é essencialmente a distribuição do número de elétrons emitidos por intervalo de tempo versus sua energia. Como cada elemento possui um espectro característico, dizemos que o espectro ESCA é uma espécie de "impressão digital" da amostra.

Na figura 2 são vistos os espectros de Au 4f e na figura 3, os de Pd 3d. Devemos salientar que na figura 3 aparece, aproximadamente em 353 eV, a linha Au $4d_{3/2}$ e que a linha Pd $3d_{5/2}$ e a linha Au $4d_{5/2}$ são superpostas (335 eV), fazendo com que escolhecemos as linhas Au $4f_{7/2}$ e Pd $3d_{3/2}$ para estudarmos.

O ajuste das linhas foi feito com a ajuda do computador VAX 11 do IFGW e os resultados são dados na tabela 2, onde x é a concentração nominal (de Pd na liga), E_l é a energia de ligação e ΔE_l é a diferença entre a energia de ligação na liga e a energia de ligação no metal puro, chamada de deslocamento químico. O erro destas medidas é da ordem de 0,1 eV. Os deslocamentos químicos de Au $4f_{7/2}$ e Pd $3d_{3/2}$ são vistos na figura 4.

Intensidade (unidades arbitrárias)

Figura 1: Long Scan de Pd, Pd_{0,73}Au_{0,27} e Au.Figura 2: Espectros Au 4f em PdAu_{1-x}Figura 3: Espectros Pd 3d em PdAu_{1-x}

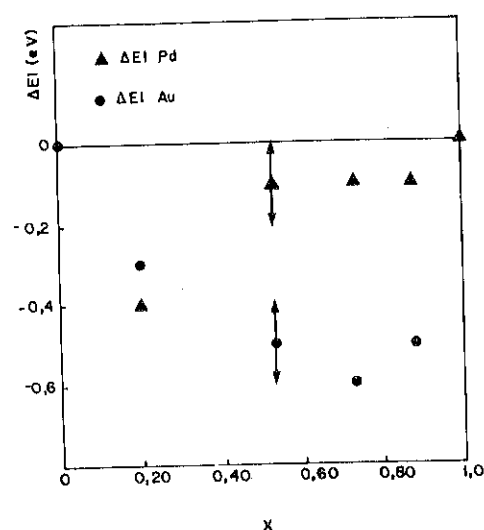


Figura 4: Deslocamentos Químicos de Pd $3d_{3/2}$ e Au $4f_{7/2}$ em Pd_xAu_{1-x}

Tabela 2: Caracterização das linhas Au $4f_{7/2}$ e Pd $3d_{3/2}$

X	E_{Au} (eV)	ΔE_{Au} (eV)	E_{Pd} (eV)	ΔE_{Pd} (eV)
0	$83,9 \pm 0,1$	0,0	--	--
0,20	83,6	-0,3	$339,9 \pm 0,1$	-0,4
0,53	83,4	-0,5	340,2	-0,1
0,73	83,3	-0,6	340,2	-0,1
0,88	83,4	-0,5	340,2	-0,1
1,0	--	--	340,3	0,0

As linhas Auger de Au analisadas foram induzidas por "bremsstrahlung" (22-24), já que o espectro Auger de alta energia (>1500 eV) não é obtido pela excitação da radiação característica. Os resultados do pico Auger $M_5 N_6 N_6$ do Au são vistos na tabela 3, onde E_{MNN}^{Au} é a energia cinética e ΔE_{MNN}^{Au} é a diferença entre as energias cinéticas do elétron Auger proveniente da liga e daquele do Au puro. A notação usada em Auger é a mesma de raio X: K, L, M, N, etc. $M_5 N_6 N_6$ significa um elétron emitido do nível N_6 devido à transição de outro elétron deste mesmo nível que decaiu em um nível inicialmente ionizado M_5 .

Tabela 3: Caracterização da linha Auger $M_5 N_6 N_6$ de Au

X	E_{MNN}^{Au} (eV)	ΔE_{MNN}^{Au} (eV)
0	2.014,5	0
0,20	2.014,8	0,3
0,73	2.015,2	0,7

4. DISCUSSÃO

A possível transferência de carga é uma das informações buscadas ao se estudar ligas metálicas por ESCA. Variações na energia de ligação de níveis de caroço dos constituintes da liga refletem essa transferência porém a relação entre os deslocamentos de energia medidos e a possível transferência de carga não é direta (25). A diferença entre a energia de ligação, medida em relação ao nível de Fermi, de um nível de caroço de um metal A numa liga ($E_l(x)$) e aquela do metal puro (E_l) pode ser representada, simplificada, por (25):

$$\Delta E_l(x) = E_l(x) - E_l = -\Delta w_A(x) + \Delta E_f_A(x) \quad (2)$$

onde $\Delta w_A(x)$ carrega as mudanças no número de valência, no potencial cristalino e nas energias de relaxação. $\Delta E_f_A(x)$ representa a diferença entre os níveis de Fermi da liga e do metal puro A.

É transparente da relação (2) que qualquer interpretação da medida $\Delta E_l(x)$ deve considerar a mudança do nível de Fermi $\Delta E_f_A(x)$. Geralmente, esta mudança é aproximada pela variação da função trabalho entre o metal puro A e a liga (26):

$$\Delta E_f_A(x) = -\Delta \phi_A = \phi_A - \phi_A(x) \quad (3)$$

Essa aproximação é, entretanto, perigosa porque os valores experimentais das funções de trabalho incluem a barreira de dipolo superficial entre o nível zero do cristal e o nível de vácuo (21).

O modelo quase-atômico ("quasi-atomic model" - qam) (27) aplicado a buracos de níveis de caroço de metais nobres e de transição permite identificar a variação da energia cinética de um elétron Auger, originário de um metal nobre N constituinte da liga binária $N_5 T_{1-x}$, com a diferença entre os níveis de Fermi entre N e a liga:

$$\Delta E_{ijk}^N = -\Delta E_f_N(x) = E_f_N - E_f(x) \quad (4)$$

onde ijk denota a transição Auger.

Para ligas diluídas, no limite $x \rightarrow 0$, temos:

$$\Delta E_{ijk}^N \xrightarrow{x \rightarrow 0} E_{fN} - E_{fT} \quad (5)$$

Para ligas de metais nobres, o qam implica que o deslocamento Auger mede a energia de Fermi relativa da liga e o correspondente metal nobre (27). Envolvendo os constituintes metais nobres (Au e Cu) e de transição (Pd) das ligas AuCu e PdCu, podemos fazer o seguinte cálculo:

$$(E_{fCu} - E_{fAu}) - (E_{fCu} - E_{fPd}) = E_{fPd} - E_{fAu} \quad (6)$$

Das referências (28) e (29) temos os seguintes valores:

$$E_{fCu} - E_{fAu} = -0,2 \text{ eV} \quad (7)$$

$$E_{fCu} - E_{fPd} = 0,4 \text{ eV} \quad (8)$$

Aplicando os resultados (7) e (8) na expressão (6), obtemos:

$$E_{fPd} - E_{fAu} = -0,6 \text{ eV} \quad (9)$$

Da tabela 3 e da expressão (5) notamos que, para a liga $Pd_{0,73}Au_{0,27}$:

$$E_{fPd} - E_{fAu} = -\Delta E_{MNN}^{Au} (1-x = 0,27) = -0,7 \text{ eV} \quad (10)$$

Dentro do erro experimental de $\pm 0,1 \text{ eV}$, os valores calculado (9) e medido (10) são coincidentes.

Conhecidos $E_{fPd} - E_{fAu}$ e $E_{fAu} - E_{fPdAu}(x)$ (associado a $\Delta E_{MNN}^{Au}(x)$) podemos calcular $E_{fPd} - E_{fPdAu}(x)$ (tabela 4):

$$E_{fPd} - E_{fPdAu}(x) = (E_{fAu} - E_{fPdAu}(x)) - (E_{fAu} - E_{fPd}) \quad (11)$$

Tabela 4: Energia de Fermi relativa

x	$\Delta E_{MNN}^{Au} = E_{fAu} - E_{fPdAu}$	$E_{fAu} - E_{fPd}$	$E_{fPd} - E_{fPdAu}$
0,20	0,3	0,6	-0,3
0,73	0,7	0,7	0,1

Empregando os dados da tabela 2 e os diagramas das figuras 5 e 6 na expressão (2), obtemos (tabela 5) os valores $\Delta w_{Pd}(x)$ e $\Delta w_{Au}(x)$ (chamamos w de energia corrigida).

Tabela 5: Deslocamentos das energias, de ligação e corrigida, das linhas Au 4f_{7/2} e Pd 3d_{3/2}

x	ΔE_{Au}^{4f} (eV)	Δw_{Au} (eV)	ΔE_{Pd}^{3d} (eV)	Δw_{Pd} (eV)
0,20	-0,3	0,0	-0,4	0,7
0,53	-0,5	-0,1	-0,1	0,1
0,73	-0,6	0,0	-0,1	0,1
0,88	-0,5	-0,1	-0,1	0,1

A sistemática dos dados sugere que, na faixa de concentração nominal de Pd na liga $x \geq 0,53$, o nível de Fermi da liga coincide com o de Pd (figura 5). Para $x = 0,20$, o nível de Fermi da liga fica entre o de Au e o de Pd (figura 6). Obviamente, deve haver uma faixa de transição do nível de Fermi da liga entre $0,20 < x < 0,53$, mas como não medimos ligas com concentrações neste intervalo, não podemos precisar onde esta faixa se inicia. Em estudo de AgPd (30), achou-se que para $x_{Pd} < 0,40$ os elétrons d de Pd tendem a passar do estado de banda para nível localizado. Medidas em PdCu (19) mostram também que até 40% de Pd o nível de Fermi da liga coincide com o de Pd. Portanto, deve ser esse o ponto em que se inicia a transição E_{fPdAu} para E_{fAu} .

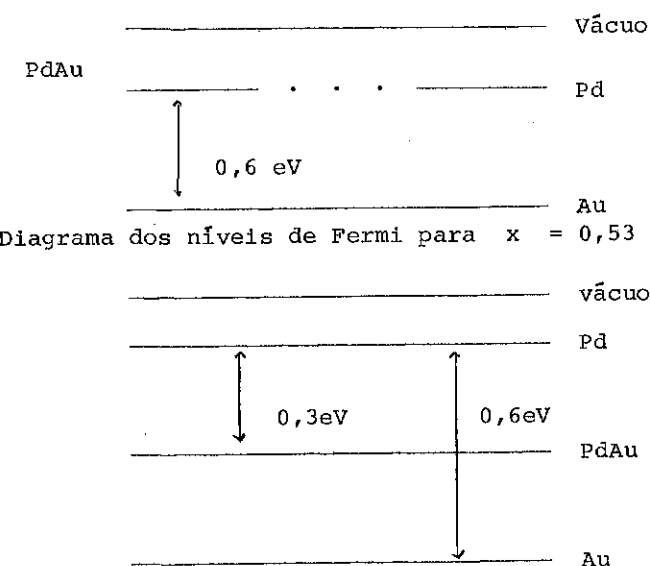


Figura 5: Diagrama dos níveis de Fermi para $x = 0,53$ em $Pd_{1-x}Au_x$

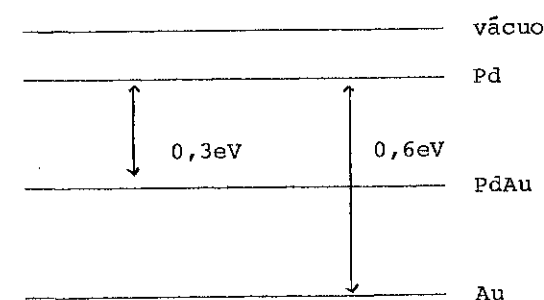


Figura 6: Diagrama dos níveis de Fermi para $Pd_{0,20}Au_{0,80}$

5. CONCLUSÃO

O estudo sistemático dos espectros de níveis de caroço e Auger para uma série de ligas PdAu mostrou que, para as ligas ricas em Pd, a energia de Fermi da liga é aproximadamente igual à energia de Fermi de Pd, havendo desprezível transferência de carga $Pd \rightarrow Au$. A liga mais rica em Au tem seu nível de Fermi entre o de Pd e o de Au. Mostramos também que os valores, calculado e medido, da diferença entre os níveis de Fermi de Pd e Au são coincidentes. É discutível procurar correlações entre esses resultados com dados obtidos no estudo de uma reação sobre pequenas partículas de PdAu.

No entanto, Eley e Moore (13), estudando a oxidação de CO em fios de PdAu, chegaram a uma interessante conclusão: para as ligas ricas em Pd, o principal fator determinante da atividade da reação seria a adsorção de CO. O sítio ativo para essa adsorção seria um átomo de Pd ao qual não estaria coordenado nenhum átomo de Au. Esse efeito poderia surgir de um dos modos abaixo:

1. Transferência de carga $\text{Au} \rightarrow \text{Pd}$;
2. Estreitamento da banda d do Pd, o que causaria uma diminuição da energia dos elétrons d.

Tanto 1 como 2 causariam um enfraquecimento da ligação Pd-CO.

Nossos resultados descartam a primeira alternativa, mas não a segunda: a medida que se adiciona Au a Pd, a banda d torna-se mais estreita havendo uma dehibridização s, d e Pd aproxima-se do limite atômico.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao suporte financeiro do CNPq e da FINEP. Um de nós (Pedro Augusto de Paula Nascente) agradece à FAPESP pela bolsa de Mestrado, que permitiu a realização deste trabalho.

Agradecemos aos professores G.G. Kleiman e V.S. Sundaram, pela sua valiosa ajuda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) A. Couper and D.D. Eley. Discuss. Faraday Soc. 8, 172 (1950)
- (2) D.W. McKee. J. Phys. Chem. 70, 525 (1966)
- (3) B.J. Joice, J.J. Rooney, P.B. Wells and G.R. Wilson. Discuss. Faraday Soc. 41, 223 (1966)
- (4) J.G. Firth. Trans. Faraday Soc. 62, 2566 (1966)
- (5) D.A. Cadenhead and N.G. Masse. J. Phys. Chem. 70, 3558 (1966)
- (6) H.G. Rushford and D.A. Whan. Trans. Faraday Soc. 67, 3577 (1971)
- (7) S.H. Iname and H. Wise. J. Catal. 26, 92 (1972)
- (8) A.O. Cinneide and J.K.A. Clarke. J. Catal. 26, 233 (1972)
- (9) E.G. Allison and G.C. Bond. Cat. Rev. 7, 233 (1972)
- (10) C. Visser, J.G.P. Zuidwijk and V. Ponc. J. Catal. 35, 407 (1974)
- (11) Y.L. Lam. PhD Thesis, Stanford University (1978)
- (12) Y.L. Lam, J. Criado and M. Boudart. Nouv. J. Chim. 11, 461 (1979)

(1

- (13) D.D. Eley and P.B. Moore. Surf. Sci. 111, 325 (1981)
- (14) D.L. Wissman-Wenocur and W.E. Spicer. Surf. Sci. 133, 499 (1983)
- (15) M. Hanson. "Constitution of Binary Alloys". McGraw-Hill, New York, 1958
- (16) J. B. Darby Jr. Acta Met. 14, 265 (1966)
- (17) W.M.H. Sachtlér and R.A. Van Santen. Advan. Catal. 26, 69 (1977)
- (18) J.S. Brinen. Acc. Chem. Res. 9, 86 (1976)
- (19) V.S. Sundaram, M.B. Morais, J.D. Rogers and G.G. Kleiman. J. Phys. F: Metal Phys. 11, 1151 (1981)
- (20) M. Ohno and G. Wendin. J. Phys. B 12, 1305 (1979)
- (21) R. E. Watson and M.L. Perlman. Structure and Bonding 24, 83 (1975)
- (22) J.E. Castle and R.H. West. J. Electron Spectrosc. 16, 195 (1979)
- (23) C.D. Wagner and J.A. Taylor. J. Electron Spectrosc. 20, 83 (1980)
- (24) V.S. Sundaram, J.D. Rogers and R. Landers. J. Vac. Sci. Technol. 19, 117 (1981)
- (25) G.G. Kleiman, V.S. Sundaram, J.D. Rogers and M.B. de Moraes. Phys. Rev. B 23, 3177 (1981)
- (26) T.S. Chou, M.L. Perlman and R.E. Watson. Phys. Rev. B 14, 3248 (1976)
- (27) G.G. Kleiman. Applic. Surf. Sci. 11/12, 730 (1982)
- (28) G.G. Kleiman, V.S. Sundaram and J.D. Rogers. Solid State Comm. 39, 1171 (1981)
- (29) V.S. Sundaram et alii. Unpublished
- (30) C. Norris and H.P. Myers. J. Phys. F: Metal Phys. 1, 62 (1971)

PLATINA EM ÓXIDOS DE VANÁDIO: INFLUÊNCIA DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO VANÁDIO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA DE CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADO EM ÓXIDOS DE VANÁDIO

Geoffrey C. Bond¹
 Maria Alice Duarte²
 Sandra C. Castro³

RESUMO

No presente trabalho, estudamos a influência de diferentes óxidos de vanádio, usados como suportes, nas propriedades de quimissorção e atividade catalítica da platina. A reação teste foi a hidrogenólise do ciclopropano, a qual, ocorre a temperaturas suficientemente baixas para permitir a realização de testes catalíticos em suportes que apresentam limitações de estabilidade térmica. A superfície catalítica foi estudada por meio de ESCA e quimissorção. Usando ESCA, a composição química da superfície e a relação Pt/V foram medidas, permitindo acompanhar a evolução da superfície metálica ao longo dos tratamentos de redução. As propriedades de quimissorção foram determinadas por titulações sucessivas de hidrogênio/oxigênio. Difração de raios-X foi usada como técnica complementar.

ABSTRACT

In the present work we studied the influence of different vanadium oxides, used as supports, on the chemisorption properties and catalytic activity of the supported platinum. The test reaction was cyclopropane hydrogenolysis, which by occurring at sufficiently low temperatures allowed catalytic tests in supports which have thermal stability limitations. The catalytic surface was studied by means of ESCA and chemisorption. By using ESCA, the surface chemical composition and the Pt/V ratio were measured and the evolution of the metal surface with the reduction treatments was determined. The chemisorption properties were determined by hydrogen/oxygen titrations.

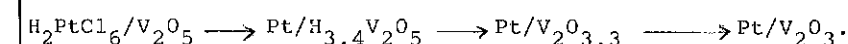
- 1 Chefe do Departamento de Química da Brunel University, Inglaterra
 2 Químico de Petróleo II, CENPES-PETROBRÁS
 3 Professor do Instituto de Física, UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

A redução do pentóxido de vanádio (V_2O_5) em ausência de catalisador, começa aproximadamente a 400°C e é completa a 600°C , resultando em trióxido de vanádio (V_2O_3) (1-3). Recentemente, a redução não catalisada do V_2O_5 foi estudada POR redução com programação de temperatura (RPT), análise termogravimétrica (ATG) e difração de raios-X (DRX) (4), tendo sido concluído que ela procede em várias etapas sendo que algumas das espécies intermediárias identificadas incluem V_2O_{13} e VO_2 . O final da redução que ocorre a 850°C corresponde a V_2O_3 .

A redução catalisada do V_2O_5 foi estudada com a combinação das técnicas RPT e ATG (5) tendo sido proposto o seguinte mecanismo: V_2O_5 , quando em contato com H_2PtCl_6 ou Pt reduzida, na presença de hidrogênio a temperaturas pouco acima da temperatura ambiente forma um bronze de hidrogênio vanádio (6) cuja composição seria $H_{3.4}V_2O_5$. Este composto é estável a temperaturas abaixo de 120°C . Acima desta temperatura, a redução do V_2O_5 procede através da combinação dos oxigênios da rede do V_2O_5 com o hidrogênio dissolvido, resultando na eliminação de água e na formação de $V_2O_{3.3}$. A redução subsequente em H_2 leva à formação de V_2O_3 sendo esta reação completa a 500°C .

As modificações morfológicas que ocorrem durante a redução a V_2O_3 produzem três suportes distintos para a P.T:



Neste trabalho, estudamos a influência destes três suportes nas propriedades de quimissorção e atividade catalítica da Pt suportada. Escolhemos como reação teste a hidrogenólise do ciclopropano, a qual, por ocorrer a temperaturas suficientemente baixas permitiu a realização de testes catalíticos em suportes como $H_{3.4}V_2O_5$ e $V_2O_{3.3}$ que apresentam limitações de estabilidade térmica. As propriedades de quimissorção da Pt nos vários suportes foram estudadas empregando a técnica das titulações sucessivas de H_2/O_2 . Finalmente, a superfície catalítica foi investigada usando ESCA para determinar tanto a composição química da superfície, quanto a evolução da relação Pt/V superficial no curso dos tratamentos de redução. Um catalisador comercial de composição conhecida foi usado como controle.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

O precursor VP-12 foi preparado por impregnação de V_2O_5 (Merck P.A.), cuja superfície específica BET era da ordem de $5m^2 g^{-1}$, com uma solução aquosa de H_2PtCl_6 (Merck P.A.) segundo a técnica descrita em (7), resultando em uma amostra contendo 3.2% em peso de Pt. O catalisador de referência foi o Houdry 3H cuja composição é 0.43% Pt/ Al_2O_3 .

A partir do precursor VP-12 foram obtidos os três catalisadores estudados. Para teste catalítico e quimissorção a preparação foi em situ segundo o esquema III da Fig. 1. A preparação do bronze de hidrogênio vanádio está descrita em detalhe na literatura (5)(6). A desidratação do bronze foi realizada aquecendo $Pt/H_{3.4}V_2O_5$ em presença de N_2 a $200^\circ C$ e mantendo nesta temperatura durante uma hora. A obtenção de Pt/V_2O_3 foi feita reduzindo $Pt/V_2O_{3.3}$ a $500^\circ C$ durante uma hora em presença de H_2 .

As amostras para ESCA foram preparadas no equipamento de quimissorção uma vez que era necessário assegurar um rígido controle das condições de preparo, e que o instrumento não era equipado com sistema de preparação de amostras em situ. Para que $Pt/V_2O_{3.3}$ e Pt/V_2O_3 quando estudados por ESCA tivessem sofrido pré-tratamentos similares aos estudados por quimissorção, 3 amostras do precursor foram preparadas separadamente segundo os esquemas I, II e III da Fig. 1. Aliquotas dos compostos I-A, II-B e III-C foram então enviadas para DRX e ESCA.

Medidas de Quimissorção

As medidas de quimissorção foram realizadas utilizando o método dinâmico de pulsos múltiplos descrito em detalhe por Freel e Menom (8)(9) empregando o equipamento descrito por Castells(10). A partir de 0.7425 g de VP-12, os catalisadores estudados foram preparados sequencialmente na célula de quimissorção e suas propriedades de quimissorção medidas logo a seguir de cada preparação. O procedimento usual de pré-tratamento das amostras, consistindo de redução com H_2 a $500^\circ C$ durante uma hora, seguido de uma etapa de limpeza da superfície com N_2 nesta temperatura durante uma hora, só foi empregado para o catalisador Pt/V_2O_3 . Nos demais, este pré-tratamento levaria todos os suportes a V_2O_3 .

Um procedimento alternativo teve que ser empregado nos dois outros casos:

- $Pt/H_{3.4}V_2O_5$: logo após sua obtenção, a célula foi mergulhada em um banho de gelo seco e acetona com o objetivo de tentar impedir a migração dos átomos de H_2 do bronze para a superfície metálica. A seguir, foram injetados pulsos de O_2 para titular os átomos de H_2 adsorvidos na Pt após a formação do bronze. Seguiram-se sucessivas titulações H_2/O_2 .

- $Pt/V_2O_{3.3}$: logo após sua obtenção, o catalisador foi resfriado a temperatura ambiente em fluxo de N_2 e procedeu-se a injeção de pulsos de H_2 , supondo que o tratamento para desidratar o bronze tenha removido os átomos de H_2 presentes na superfície da platina. Seguiram-se sucessivas titulações H_2/O_2 .

Medidas de RX

Os difratogramas de RX foram obtidos num instrumento Rigaku-Geiger Flex com radiação do $Cu K_\alpha(1.5418\text{\AA})$. O tamanho de partícula da Pt foi determinado pela equação de Scherrer (11).

Medidas de ESCA

Os espectros de ESCA foram obtidos com o instrumento ESCA 36 GCA/MC Pherson. As amostras, todas sob a forma de pó, foram analisadas prensadas sobre uma folha de Al. A excitação usada foi $Al K_\alpha$ com energia igual a 1487 eV e a pressão na câmara de amostras esteve em torno de 10^{-7} Torr. Para cada amostra foram feitas as seguintes medidas:

- varredura no intervalo de energia de ligação de 1000 a 0 eV permitindo a identificação de todos os elementos constituintes da amostra
- varredura de 537 a 512 eV, mostrando com melhor resolução as linhas O_{1s} e V_{2p}
- varredura de 340 a 300 eV, mostrando as linhas 4d da Pt.

As relações entre o número de átomos de Pt e o número de átomos de V superficiais, foram obtidos usando-se as áreas calculadas sob as linhas $Pt 4d^{5/2}$ e $V_{2p}^{3/2}$. Usou-se o método descrito por Penn (12) fazendo-se as hipóteses de que a amostra é homogênea e de que o livre caminho médio dos elétrons é função da energia cinética da linha tendo uma variação desprezível de composto a composto. As sessões de choque das linhas $V_{2p}^{3/2}$ e $Pt 4d^{5/2}$, $\tau_V = 6.37$ e $\tau_{Pt} = 11.32$ foram obtidas na literatura (13) assim como os respectivos livres caminhos médios são $\lambda_V = 13.8$ e $\lambda_{Pt} = 14.5(12)$. Os fatores de transmissão considerados proporcionais a energia cinética são respectivamente $T_V = 972$ e $T_{Pt} = 1172$.

Atividade Catalítica

Os testes de atividade catalítica foram realizados em uma unidade equipada com um microreator descrito em detalhes por Martins (14). Ciclopropano (White Martins) 99% de pureza foi usado sem purificação adicional. N_2 (White Martins), foi purificado por passagem através de um purificador Matheson modelo 6406. H_2 (White Martins), foi purificado por passagem através de uma unidade Deoxo (Engelhardt) e de uma peneira molecular 4A a temperatura ambiente.

Os testes de atividade catalítica foram realizados usando 1g do precursor, que foi tratado in situ de modo a resultar nos catalisadores testados, e 1g do catalisador de referência Pt/ Al_2O_3 . Usou-se quantidades equimolares dos reagentes e o fluxo total foi sempre $40\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$. Nas reações em ausência de H_2 o fluxo total foi balanceado com N_2 .

A reação foi seguida por análises periódicas de amostras gasosas em um cromatógrafo Hewlett Packard 7620 usando um detector de ionização de chama. Os produtos foram separados em uma coluna de Porapak R a 80°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas de Quimissorção

As medidas de quimissorção foram realizadas com 0.7425g do precursor VP-12 e 1.5246g do catalisador de referência. Consideramos nos cálculos a estequiometria proposta por Benson e Boudart (15). Foram feitos sucessivos ciclos de titulação até obtermos $HT_i/OT_i \approx 2$. A Tabela I resume os valores encontrados nas medidas de quimissorção.

O catalisador Pt/ $V_2O_{3.3}$ apresentou valores de adsorção que não obedecem à estequiometria proposta para a Pt. Este fato pode indicar que ocorre alguma interação dos gases adsorvidos com o suporte e tornou impossível o cálculo das dimensões da Pt por este método. Já os dados de quimissorção obtidos para o catalisador Pt/ V_2O_3 confirmam os dados reportados na literatura, segundo os quais este catalisador apresenta FIMS com consequente perda de sua capacidade de quimissorver H_2 (16). No entanto, a subsequente adsorção de O_2 a temperatura ambiente reverte esta característica e o suporte passa a apresentar um comportamento normal face a quimissorção (18). Nesta série de medidas este fato ficou evidenciado pelo alto valor de OT_1 e pelo número de ciclos consecutivos necessários para que a estequiometria de adsorção fosse obedecida.

A partir destes valores foram calculados a dispersão D, a superfície metálica SM e o tamanho de partículas d, segundo o procedimento descrito por Djegá-Mariadassou (17). Os resultados encontrados estão sumarizados na Tabela II.

TABELA I
VOLUME ADSORVIDO AO LONGO DAS TITULAÇÕES SUCESSIVAS H_2/O_2

	$V_{ads}(\text{CNTP})/\text{cm}^3$			
	Pt/ $H_{3.4}V_{2.5}O_5$	Pt/ $V_{2.3.3}O_3$	Pt/ V_2O_3	Pt/ Al_2O_3
H_A	-	0.177	0.0	0.204
OT_1	0.150	1.476	1.265	0.237
HT_1	0.299	2.204	0.476	0.493
OT_2	0.143	0.401	0.197	0.224
HT_2	0.272	2.510	0.340	0.464
OT_3	-	-	0.292	-
HT_3	-	-	0.619	-
OT_4	-	-	0.238	-
HT_4	-	-	0.741	-
OT_5	-	-	0.340	-
HT_5	-	-	0.707	-

a - H_A , H_2 adsorvido na superfície

b - OT_i , O_2 consumido para titular H_A

c - HT_i , H_2 consumido para titular OT_i

TABELA II
CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE METÁLICA A PARTIR DOS DADOS DE QUIMISSIONORÇÃO

	Pt/ $H_{3.4}V_{2.5}O_5$	Pt/ $V_{2.3.3}O_3$	Pt/ V_2O_3	Pt/ Al_2O_3
D	0.07	-	0.171	0.416
$SM/m^2(\text{g metal})^{-1}$	18.8	-	46	104
d/A	128	-	53	22
D (Dispersão)	SM (Superfície metálica) d (diâmetro de partícula)			

Podemos observar destes resultados que o catalisador reduzido a baixa temperatura apresenta o valor mais baixo de superfície metálica. Já que sinterização a esta temperatura de redução não pode estar ocorrendo, nos

restam duas possibilidades para explicar este fato. A primeira seria sem dúvida a redução incompleta da Pt, e a segunda seria a migração das partículas de Pt para dentro da rede do suporte ao longo da transformação polimórfica sofrida na formação do bronze.

Medidas de DRX e ESCA

As amostras obtidas pelos pré-tratamentos esquematizados na Figura 1 respectivamente IA, IIB e IIIC foram então submetidas a difração de RX e a ESCA, com o objetivo de estudar a evolução das partículas de Pt na totalidade e na superfície da amostra ao longo dos tratamentos de redução.

A Figura 2 mostra os difratogramas do precursor VP-12 e de seus derivados por redução. Um estudo detalhado da evolução da cristalinidade do V_2O_5 durante a formação do bronze foi realizado por J.P. Mark et alii(19). De acordo com os resultados obtidos neste trabalho também pudemos observar no difratograma B a perda de intensidade dos planos (001), (110) e (400) com a transformação do V_2O_5 em $H_{3.4}V_2O_5$. No difratograma C do catalisador Pt/ $V_2O_{3.3}$ não conseguimos encontrar correspondência com nenhum dos óxidos não estequiométricos do vanádio fichados nas ASTM. O difratograma também não parece corresponder à nenhuma mistura de V_2O_5 e V_2O_3 . O difratograma D do catalisador reduzido a 500°C corresponde a Pt/ V_2O_3 .

A linha da Pt metálica correspondente ao plano (100) aparece claramente após o primeiro tratamento de redução a 65°C, mantendo constante uma largura de linha a meia altura de $2\theta = 0.8^\circ$ correspondendo a um diâmetro de 128Å. Este fato realmente descarta a hipótese de sinterização ao longo das etapas de redução. No entanto, a difração de RX além de não nos dar uma idéia dos fenômenos que ocorrem na superfície dos sólidos, também não nos permite concluir sobre o grau de redução alcançado pela Pt uma vez que as linhas do H_2PtCl_6 , $PtCl_4$ ou $PtCl_2$ estão ausentes no difratograma A do precursor.

Procedeu-se então ao estudo do precursor e dos catalisadores por meio de ESCA. Esta, sendo uma técnica de análise superficial, pode nos dar tanto informações qualitativas sobre a composição da superfície quanto, através da determinação da relação Pt/V, nos dar uma medida da evolução das partículas de Pt superficiais ao longo dos tratamentos de redução.

A Tabela III resume os resultados encontrados nas medidas de ESCA e a Figura 3 mostra para cada amostra estudada, a varredura de 1000 a 0 e V que permite a identificação de todos os elementos que constituem a amostra.

TABELA III
RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ESCA

AMOSTRA	ENERGIA DE LIGAÇÃO/eV		INTENSIDADES	nº átomos Pt
	V(2p _{3/2})	Pt (4d ^{5/2})	RELATIVAS Pt/V	nº átomos V
H_2PtCl_6/V_2O_5	516.9+0.2	315.4	0.140	0.062
Pt/ $H_{3.4}V_2O_5$	516.7	314.7	0.099	0.044
Pt/ $V_2O_{3.3}$	516.4	314.6	0.063	0.028
Pt/ V_2O_3	515.5	314.3	0.181	0.080
* V_2O_5	517.2	-	-	-
* V_2O_3	516.4	-	-	-
*Pt	-	314.4	-	-

* dados medidos no laboratório.

Observa-se que a linha Cl_{2p} , bastante intensa no espectro A (H_2PtCl_6/V_2O_5), ainda pode ser notada no espectro B (Pt/ $H_{3.4}V_2O_5$), embora com uma intensidade muito fraca, confirmando a hipótese de que o tratamento de redução a 65°C poderia ser insuficiente para reduzir todo o sal à Pt metálica. Nos demais catalisadores esta linha se encontra ausente. Por outro lado, somente este fato não pode ser levado em conta para explicar a baixa dispersão medida para o catalisador Pt/ $H_{3.4}V_2O_5$, pois, a relação Pt/V diminui para este último em relação ao precursor indicando que, a concentração da Pt diminuiu na superfície do bronze. A relação Pt/V no catalisador Pt/ $V_2O_{3.3}$ diminuiu e aumentou novamente depois do tratamento de redução a alta temperatura que resulta na formação de V_2O_3 bem cristalizado.

Neste ponto nos parece razoável dizer que a exposição das partículas de Pt foi afetada, não pelos tratamentos de redução, uma vez que os dados de R-X mostram que não ocorreu sinterização, mas pelas transformações morfológicas do suporte ao longo dos pré-tratamentos efetuados. Há uma boa concordância entre os dados de quimissorção e as relações Pt/V medidas pelo ESCA, uma vez que o catalisador de maior dispersão apresenta a maior relação Pt/V superficial.

Medidas de atividade catalítica

Tem sido relatado na literatura que o bronze de hidrogênio vanádio à

semelhança do bronze de hidrogênio molibdênio, comporta-se como reservatório de H_2 (19)(20), podendo ser possível utilizar o H_2 armazenado(21) para reações de hidrogenação. Resolvemos testar também neste trabalho a hidrogenólise do ciclopropano às custas do hidrogênio armazenado no catalisador $Pt/H_{3.4}V_{2.0}O_5$.

A Tabela IV resume os dados de conversão e seletividade iniciais e finais, e as Figuras 4 a 6 mostram os gráficos da conversão total x tempo de reação para cada um dos catalisadores.

TABELA IV
RESULTADOS DA HIDROGENÓLISE DO CICLOPROPANO

Catalisador	Temp. °C	Conversão total/%		Seletividade					
		inicial	final	inicial			final		
				C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
$Pt/H_{3.4}V_{2.0}O_5$	25	0.7	1.5	0	0	1	0	0	1
	50	7.3	?	0	0	1	0	0	1
$Pt/H_{3.4}V_{2.0}O_5$ (CC_3 , N_2) ^a	25	0.3	0.2	0	0	1	0	0	1
	50	0.3	0.2	0	0	1	0	0	1
$Pt/V_{2.0}O_{3.3}$	25	35.0	1.7	0.005	0.005	0.99	0	0	1
	50	4.2	?	0	0	1	0	0	1
$Pt/V_{2.0}O_3$	25	48.1	0.4	0.013	0.013	0.975	0	0	1
	50	23.3	0.3	0.016	0.014	0.970	0	0	1
$Pt/Al_{2.0}O_3$	25	46.4	40.0	0	0	1	0	0	1
	50	48.6	36.0	0	0	1	0	0	1

(a) reação realizada em ausência de H_2 .

A reação de hidrogenólise do ciclopropano foi estudada inicialmente por Bond(22). Boudart(23) classificou-a como uma reação fácil, isto é, uma reação na qual a atividade específica do catalisador é praticamente independente do seu modo de preparação. Por outro lado, Compagnon(24) demonstrou a existência de interação metal suporte para esta reação.

Como podemos observar das Figuras 4 a 7 a reação apresenta características inusitadas se comparadas com a mesma reação realizada no catalisador de referência Figura 8. Observa-se a princípio, uma rápida perda de atividade logo nos primeiros minutos da reação, a qual pode ser atribuída

à formação de depósitos carbonáceos na superfície do catalisador(25). Em dois suportes, $H_{3.4}V_{2.0}O_5$ e $V_{2.0}O_{3.3}$ quando a reação foi realizada a 50°C, verifica-se a ocorrência ao longo da reação de saltos de conversão de maior ou menor intensidade tornando difícil nestes casos determinar a conversão final. Não é possível no momento, elaborar uma explicação completa destes efeitos, mas em bases especulativas pode ser que ocorra a liberação momentânea de sítios cobertos com hidrocarbonetos adsorvidos devido à alguma interação metal-suporte. De fato, Burwell(26) relata que a hidrogenólise do ciclopropano ocorre na superfície da Pt a qual pode ser envenenada por hidrocarbonetos adsorvidos os quais seriam inteiramente liberados, por tratamento com hidrogênio a 100°C, sob a forma de propano.

A hidrogenólise quando realizada às custas do H_2 armazenado no suporte ocorre, porém em níveis de conversão muito baixos da ordem de 0.2%(ver Figura 2).

$Pt/V_{2.0}O_3$, foi obtido pela redução de $Pt/V_{2.0}O_{3.3}$ em presença de H_2 a 500°C devendo portanto apresentar FIMS (forte interação metal suporte) a qual ocasiona (16) além da inibição da quimissorção de H_2 a inibição das reações de hidrogenólise. O fato de ter-se observado uma alta atividade inicial seguida de uma rápida desativação pode ser consequência desta propriedade uma vez que segundo o mecanismo proposto por Burwell(26) a superfície de Pt estaria recoberta quase em sua totalidade por uma monocamada de hidrocarboneto adsorvido o qual reagiria sequencialmente com $2H^*$ e liberaria o alcano. Como a reação é dita da ordem zero em relação ao H_2 (22), o fato da adsorção deste ser inibida favoreceria a adsorção de ciclopropano e o catalisador teria atividade até a formação de depósitos carbonáceos desativando o catalisador.

Propano foi o único produto observado salvo nos suportes $V_{2.0}O_{3.3}$ e $V_{2.0}O_3$ onde se observou a formação de etano e metano nos primeiros minutos da reação.

CONCLUSÕES

Considerando os dados de conversão final obtidos a temperatura ambiente como os mais representativos da atividade do catalisador construímos a Tabela V que resume todos os dados obtidos para a Pt depositada na série estudada de óxidos de vanádio.

TABELA V

MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA E CARACTERIZAÇÕES EFETUADAS NOS
CATALISADORES DE Pt SUPORTADA SOBRE ÓXIDOS DE VANÁDIO

	Pt/V (ESCA)	SUPERFÍCIE METÁLICA/m ² g ⁻¹ (QUIMISSORÇÃO)	CONVERSÃO FINAL/%	DIÂMETRO DE PARTÍCULA/Å ^o (DRX)
Pt/H _{3.4} V ₂ O ₅	0.044	18.8	1.5	128
Pt/V ₂ O _{3.3}	0.028	-	1.7	128
Pt/V ₂ O ₃	0.080	46	0.4	128

Observa-se que os tratamentos efetuados no precursor VP-12 produzem catalisadores em que a dispersão de Pt variou entre um catalisador e outro. Pode-se a princípio supor que, ao longo das etapas de formação e desidratação do bronze, em que conforme observamos pela DRX o suporte passou por fases de baixa cristalinidade ocasionados pela inserção de H₂ e sua subsequente retirada, associada a oxigênios da rede tenha ocorrido oclusão parcial das partículas de Pt. Ao longo do tratamento em H₂ a 500°C, a cristalização a V₂O₃ expulsaria as partículas de Pt novamente para a superfície do óxido.

Apesar da rápida desativação ocorrida com os catalisadores de Pt suportada em óxidos de vanádio, causada talvez pela sua baixa dispersão, pode-se observar uma diferença de atividade catalítica entre o catalisador Pt/V₂O₃ e os demais catalisadores da série cuja conversão final foi praticamente a mesma. No entanto, até que ponto esta diferença pode ser atribuída unicamente a interação metal suporte, qual a causa das flutuações de conversão total observadas para alguns suportes são questões que não podem ser respondidas até o momento. Um trabalho futuro prevê medidas de atividade catalítica com outra reação insensível a estrutura, que ocorra a baixa temperatura e que não desative o catalisador tão rapidamente. Uma reação que a princípio possui estas características é a hidrogenação do etileno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Il' chemko, N.I., Russ Chem. Rev. 41, 47, 1972
- (2) Bond, G.C., e Tripathi, J.B.P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72, 933, 1976.
- (3) Roozeboom, M.C, et alii, J. Phys. Chem., 84, 2783, 1980.

- (4) Bosch, H., et alii, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 80, p.2479, 1984.
- (5) Bond, G.C., & Duarte M.A., in 2º Seminário de Catálise, São Paulo, 1983, Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1983, p.
- (6) Fripiat, J.J., in Surface Properties and Catalysis by Non-Metals, Ed. Bonelle J.P. et al, 477, 1983.
- (7) Marcq, J.P., et alii, J. Catal, 73, 309, 1982.
- (8) Freel, J., J. Catal. 25, 149, 1972.
- (9) Menom, P.G., *ibid.*, 52, 515, 1978
- (10) Castells R.C., in Anais do 6º Simpósio Ibero-Americano de Catálise. Rio de Janeiro, 145, 1978.
- (11) Alexander, L., J. Applied Phys., 25, (2), 155, 1954.
- (12) Penn, D.R., J. of Electron Spec. and Related Phenomena, 8, 29, 1976.
- (13) Scofield, J.H., *ibid.*, 8, 129, 1976.
- (14) Martins, R.L., Tese de Mestrado apresentada no Instituto de Química da UFRJ, 50, 1977.
- (15) Benson, J.E., Boudart, M., J. Catal, 4, 704, 1965.
- (16) Tauster, S.J., & Fung, S.C., 55, 29, 1978.
- (17) Djegá-Mariadassou, G. & Boudart, M., in Cinétique des Reactions en Catalyse Hétérogène, Ed. Masson, 19, 1982.
- (18) Meriandeau, P. et alii, J. Catal., 75, 243, 1982.
- (19) Marcq, J.P., et alii, *ibid.*, 87, 339, 1984.
- (20) Marcq, J.P. et alii, *ibid.*, 73, 309, 1982.
- (21) Sermon, P.A., & Bond, G.C., Trans. Faraday Soc. 76, 889, 1980.
- (22) Bond, G.C. & Sheridan, J., *ibid.*, 48, 713, 1952.
- (23) Boudart, M., J. Catal., 6, 92, 1966.
- (24) Compagnon, P.A. et alii, in Proc. Int. Congress. Catal., 6th, 1, 117, (1977).
- (25) Hegedus, L.L. & Petercem, E.E., J. Catal., 28, 150, 1973
- (26) Hattori, T., & Burwell, L., J. Phys. Chem., 83 (2), 241, 1979.
- (25) Hegedus, L.L. & Petersen, E.E., J. Catal., 28, 150, 1973.
- (26) Hattori, T., & Burwell, L., J. Phys. Chem., 83 (2), 241, 1979.

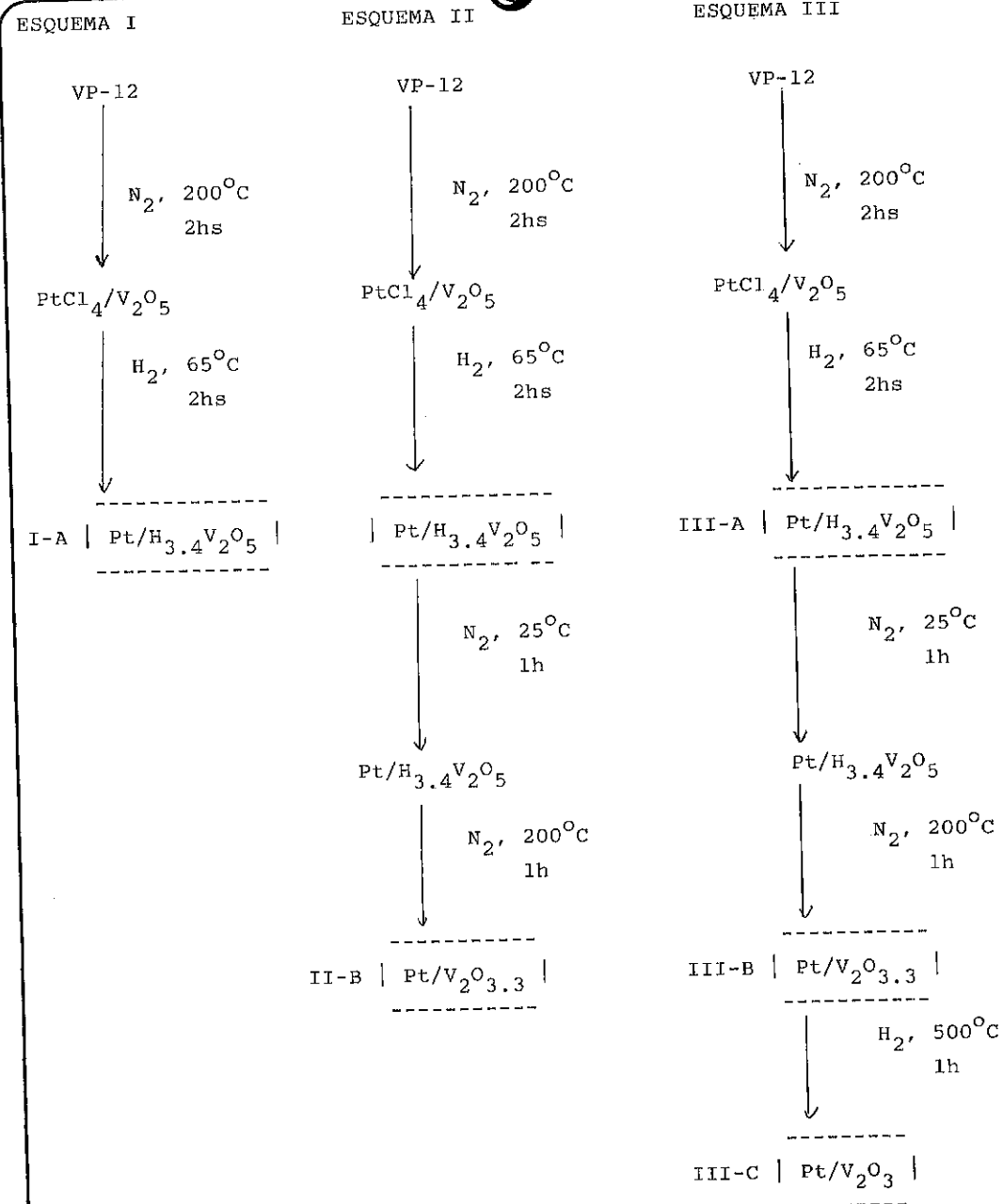


FIGURA 1
ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES A PARTIR DO PRECURSOR

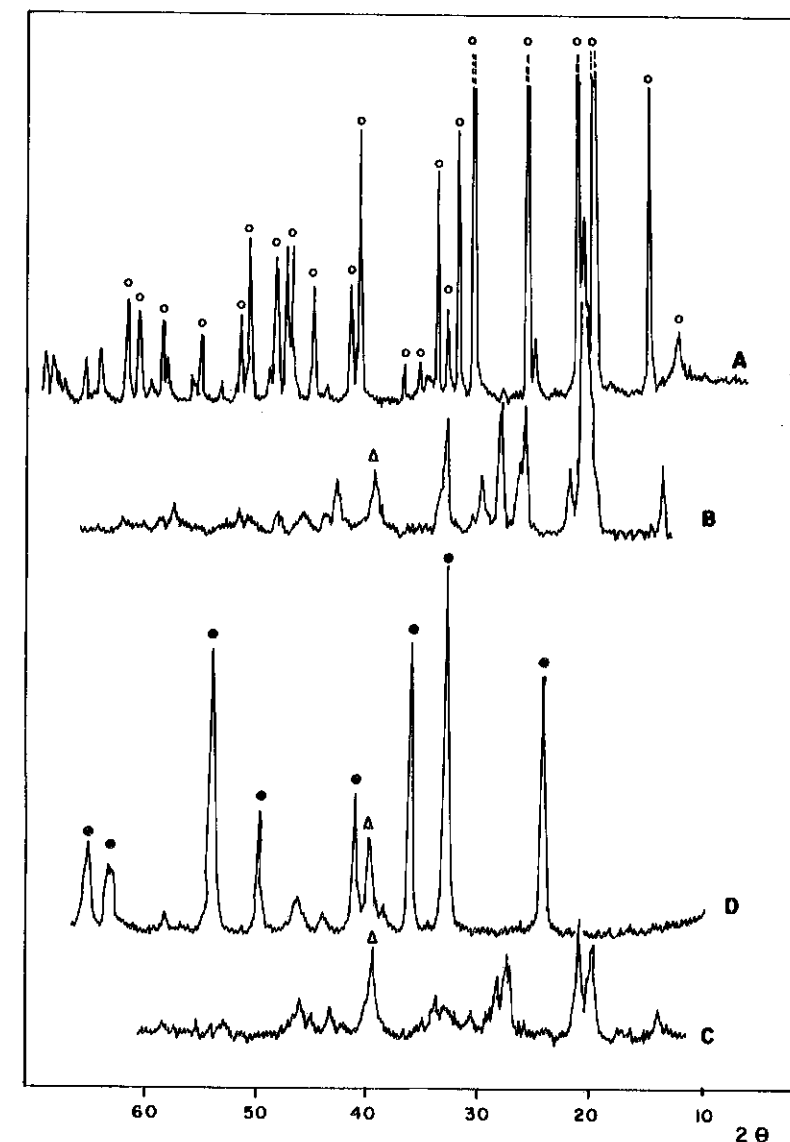


FIG. 2 — DIFRATOGRAMAS DE R-X DO PRECURSOR
E SEUS PRODUTOS DE REDUÇÃO
(A) H_2PtCl_6/V_2O_5 , (B) $Pt/H_{3.4}V_2O_5$, (C) $Pt/V_2O_{3.3}$ e (D) Pt/V_2O_3

- LINHAS DO V_2O_5
- LINHAS DO V_2O_3
- Δ LINHA DA $Pt(100)$

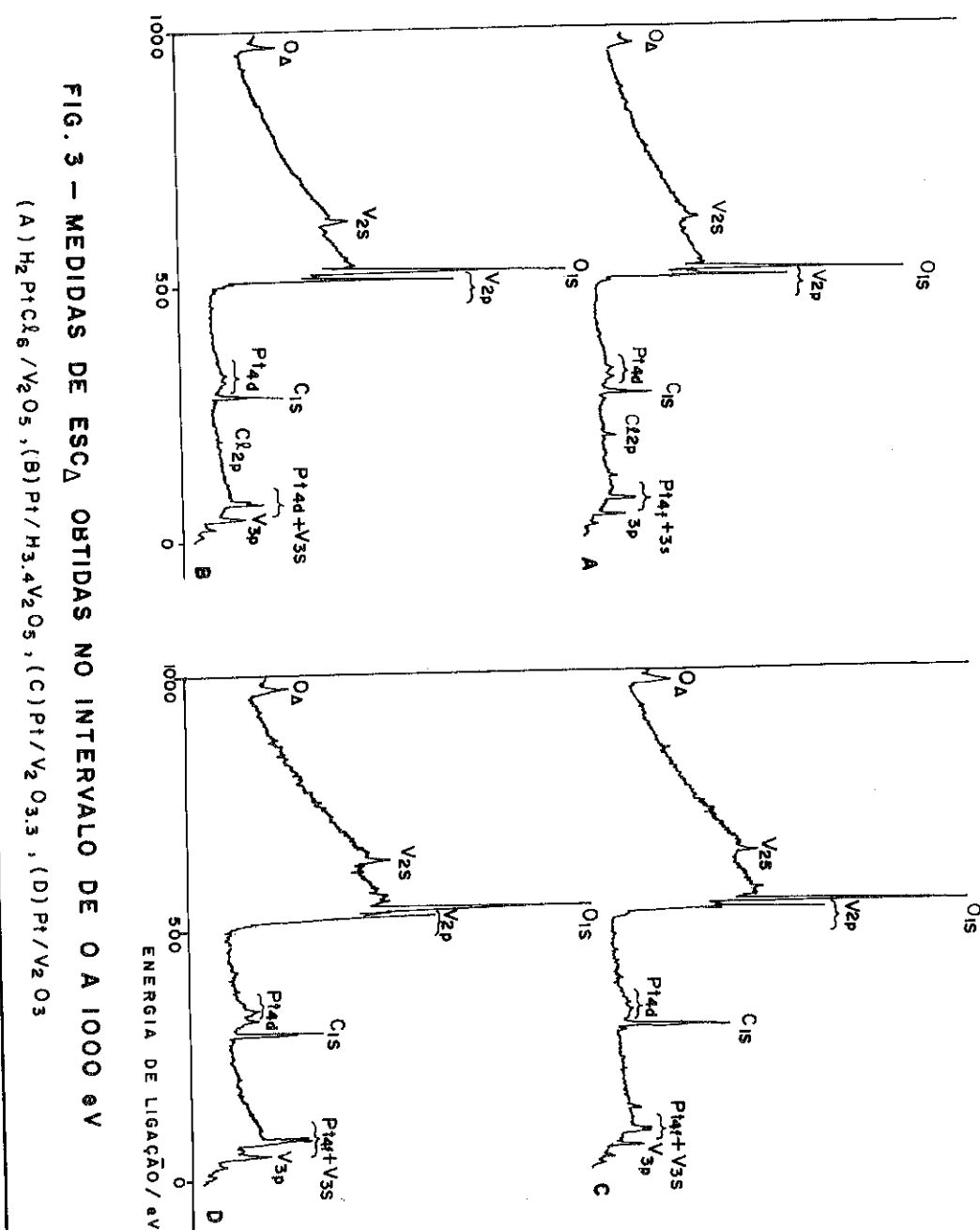


FIG. 3 - MEDIDAS DE ESCA ORBITAIS NO INTERVALO DE 0 A 1000 eV

(A) H_2PtCl_6/V_2O_5 , (B) $Pt/H_{3.4}V_2O_5$, (C) $Pt/V_2O_{3.3}$, (D) Pt/V_2O_3

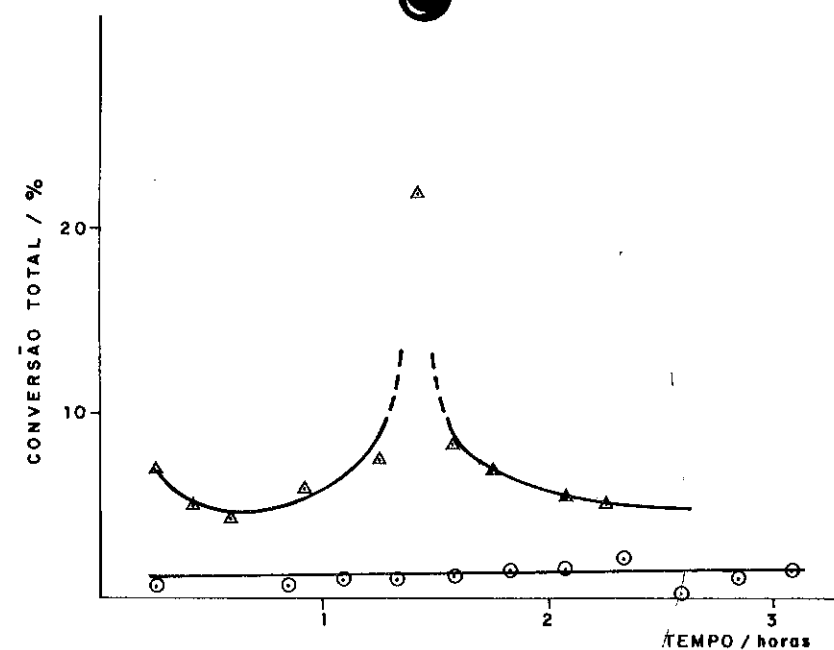


FIG. 4 - HIDROGENOLISE DO CICLOPROPANO $Pt/H_{3.4}V_2O_5$

○ 25°C
△ 50°C

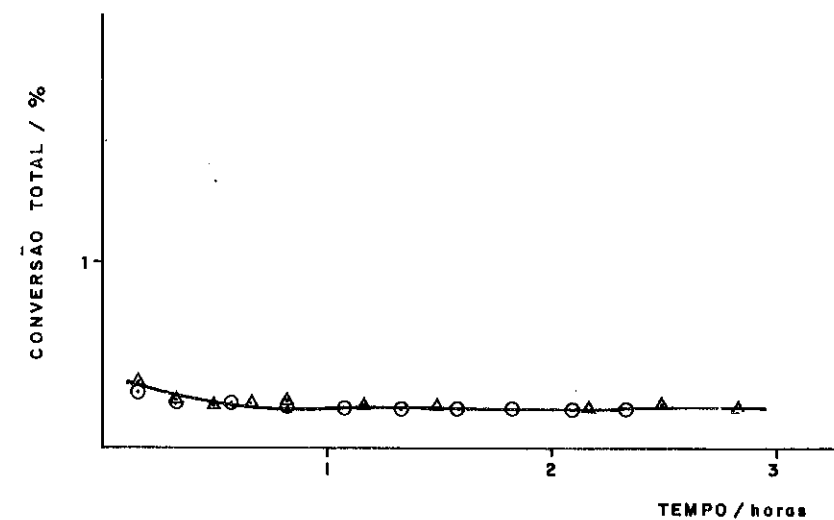
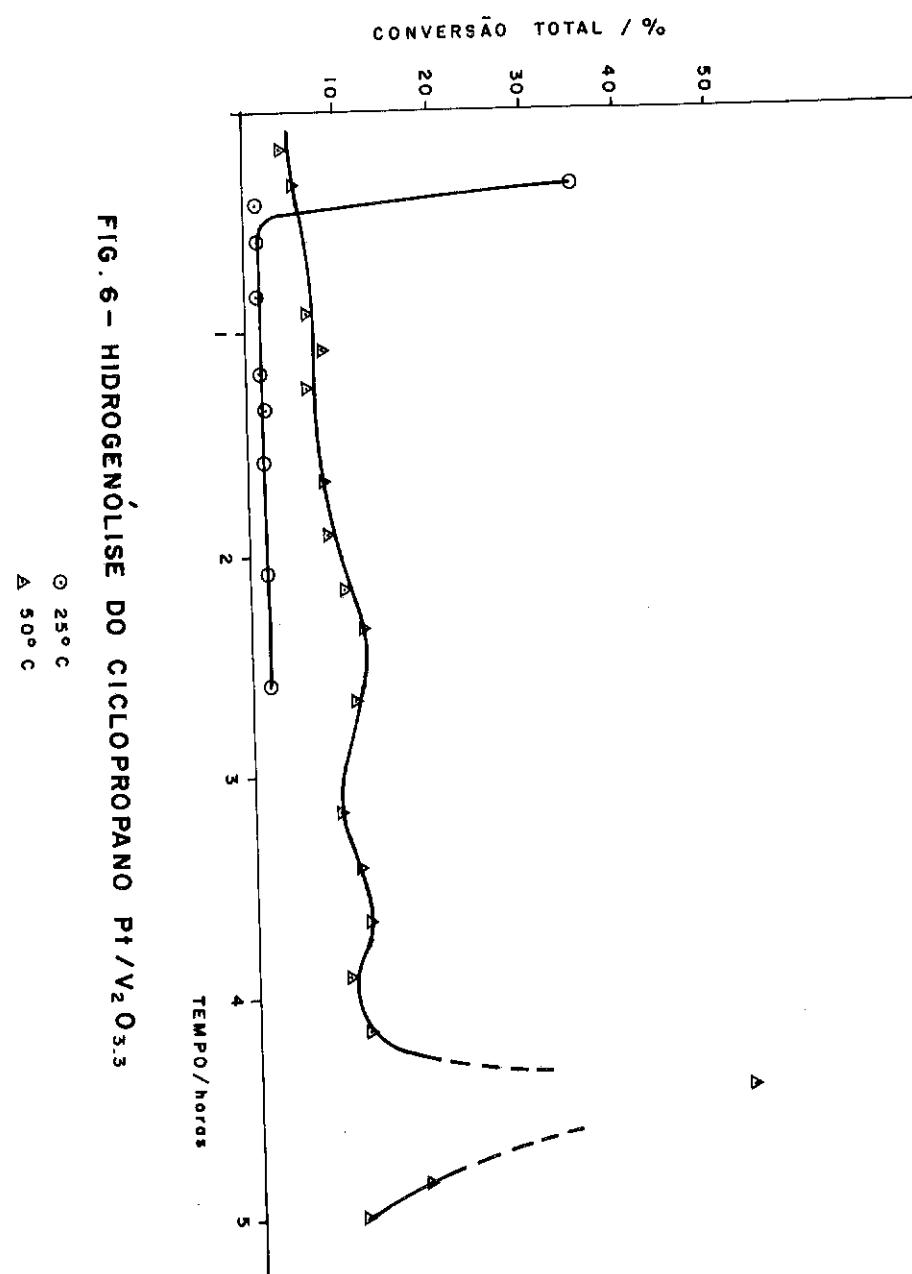
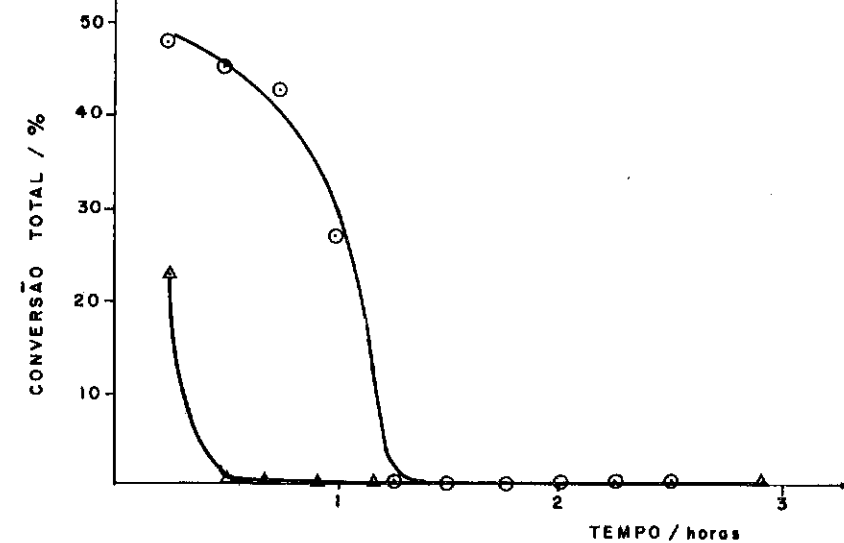


FIG. 5 - HIDROGENOLISE DO CICLOPROPANO $Pt/H_{3.4}V_2O_5$ EM AUSÊNCIA DE H_2

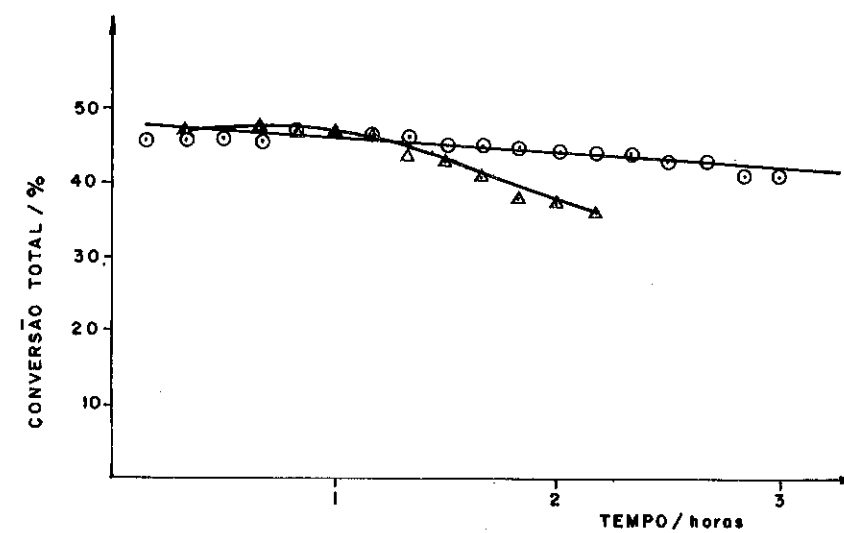
○ 25°C
△ 50°C

FIG. 6 - HIDROGENÓLISE DO CICLOPROPANO $Pt/V_2O_{3.3}$

○ 25°C
△ 50°C

FIG. 7 - HIDROGENÓLISE DO CICLOPROPANO EM Pt/V_2O_3

○ 25°C
△ 50°C

FIG. 8 - HIDROGENÓLISE DO CICLOPROPANO EM Pt/Al_2O_3

○ 25°C
△ 30°C

MEDIDA DA ACIDEZ NA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

Ruth Leibsohn Martins

RESUMO

Foram correlacionadas medidas de acidez e área específica com o teste de microatividade (MAT) em catalisadores comerciais de craqueamento. Os resultados mostraram que a medida de acidez fornece informações relativas ao número de centros ativos e está intimamente associada com o desempenho do catalisador enquanto a medida de área específica nem sempre corresponde a área cataliticamente ativa.

ABSTRACT

Surface acidity and surface area measurements were correlated to standard catalyst microactivity test (MAT) using industrial cracking catalysts. The results have shown that surface acidity provides information about the number of active sites being intimately associated with catalyst performance. Surface area data, however, do not always correspond to catalyst active surface area.

1. INTRODUÇÃO

Operar satisfatoriamente uma unidade de craqueamento catalítico envolve, entre outras variáveis, manter-se constante o nível de atividade do catalisador. Fazem-se portanto necessárias reposições frequentes de catalisador, com a periodicidade controlada através de teste padronizado (MAT) - "Micro-Activity Test" que emprega uma unidade em escala de bancada, e utiliza como carga um gasóleo padrão em condições de temperaturas e velocidade espacial especificadas.

A operação de uma unidade de microatividade, além de envolver parâmetros operacionais rígidos, dos quais vão depender diretamente os resultados, demanda tempo e utiliza equipamentos caros.

Engenheira Química, Químico de Petróleo da
PETROBRÁS-CENPES-DICAT

Por outro lado sabe-se que as reações de craqueamento catalítico passam-se através de um mecanismo de ion carbônio, o qual é induzido por grupos ácidos da superfície (1-4). Estes grupos podem ser ácidos tipo Brønsted (doadores de prótons), tais como grupos hidroxilas estruturais ácidos, ou ácidos tipo Lewis (aceptores de elétrons) tais como átomos de alumínio tricoordenado, da superfície de um zeólito. Não somente o número de sítios, mas também a sua força, são importante para a atividade catalítica. Na literatura são encontradas diversas correlações entre conversão de hidrocarbonetos e acidez de superfície. É portanto razoável admitir-se que uma medida de acidez venha dar informações quanto ao número dos sítios ativos e que seja possível correlacionar este valor com a atividade catalítica para as reações de craqueamento.

O objetivo deste trabalho foi, portanto, medir a acidez de catalisadores comerciais de craqueamento com valores de conversão variando de até 50 unidades no teste de microatividade (MAT), buscando uma possível correlação entre estas duas grandezas. Paralelamente foi determinada a área específica destes mesmos catalisadores e comparadas a qualidade de informação obtida, ao serem estes valores correlacionados com a conversão obtida no MAT.

A medida de acidez foi efetuada com uma microbalança Cahn, modelo 1000, com fluxo de gás, usando n-butilamina como base titulante; as medidas de área específica foram realizadas no Automatic Surface Area Analyser da Micromeritics, modelo 2.200, e o teste de microatividade realizado segundo uma adaptação do método ASTM Subcomitê D32.04.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A figura 1 mostra o esquema do sistema de adsorção usado. O catalisador é pré-tratado no forno a 482°C com fluxo de nitrogênio (40 ml/min) até peso constante. A seguir faz-se passar o nitrogênio por um saturador contendo n-butilamina a 0°C, e acompanha-se o aumento de peso resultante, estando a amostra aquecida a 100°C. Após peso constante, interrompe-se a passagem do nitrogênio pela n-butilamina e continua-se a passar o gás pela amostra, a mesma temperatura, até peso constante. A perda de peso resultante está associada à amina fisicamente adsorvida, sendo que a quimicamente adsorvida permanece ligada à superfície, estando associada à medida de acidez do catalisador.

Foram utilizados para o estudo, catalisadores de equilíbrio, de diferentes fabricantes, procedentes de diversas refinarias. Para os valores

extremos de conversão utilizaram-se catalisadores virgens, tratados hidrotérmicamente em diferentes tempos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra um exemplo típico de determinação de acidez na microbalança, onde são registradas as variações de massa no catalisador em função dos diversos tratamentos. Observou-se, para uma mesma pressão parcial da amina, que a quantidade de base fisicamente adsorvida varia em função da área específica do catalisador.

Na tabela 1 são mostrados os resultados de acidez, área específica e MAT dos catalisadores virgens hidrotérmicamente tratados, e de equilíbrio, sendo que para estes últimos são fornecidos os teores em metais (Ni, Fe, V).

Os dados de acidez representados na figura 3 mostram que os valores de conversão no MAT aumentam com o aumento de acidez no catalisador. Esta correspondência foi válida independentemente do tipo de catalisador envolvido, do fabricante, e da presença de contaminantes metálicos.

Para os catalisadores de equilíbrio, os dados de área específica representados na figura 4 não apresentam uma boa correlação quando se tenta ajustá-los em função de uma única curva. No entanto, os valores obtidos permitem grupá-los em duas famílias de curvas distintas: uma correspondendo a catalisadores que estabilizaram com área específica acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, procedentes do fabricante A, e outra correspondendo a catalisadores que estabilizaram com área bem abaixo de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, procedentes dos fabricantes B e C, dos quais se sabe serem muito semelhantes. Dentro de uma mesma família é válida a observação de que o aumento de área corresponde a um aumento de conversão no MAT.

Resultados semelhantes relativamente a acidez, foram encontrados por Nelson e colaboradores (5), que utilizaram a técnica de dessorção com programação de temperatura (TPD) e t-butilamina como adsorbato, em catalisadores amorfos, tratados hidrotérmicamente. Os autores encontraram também, para os mesmos catalisadores boa correlação entre área específica e conversão no MAT.

4. CONCLUSÃO

A medida de acidez em catalisadores de craqueamento mostrou ser uma ferramenta alternativa para a caracterização de sua atividade e se correlacionar bem com os resultados de conversão obtidos no MAT. Em todos os catalisadores testados, independentemente da composição, contaminantes me-

tálicos, ou da condição de ser o mesmo de equilíbrio ou desativado hidrotérmicamente, o aumento de acidez correspondeu a um aumento na atividade. Este caráter geral de correspondência é bastante relevante, em se considerando as frequentes trocas de catalisadores que normalmente ocorrem nas refinarias. Contrariamente, os resultados obtidos com a área específica não foram tão abrangentes quanto os de acidez, sendo a correlação com o MAT aplicável somente em se tratando de um mesmo catalisador. O fato é explicado se considerarmos que é a atividade dos sítios ativos e não a área específica que determina a atividade de um catalisador, uma vez que nem sempre toda a superfície do catalisador corresponde a uma área cataliticamente ativa.

A determinação da acidez utilizando-se a microbalança também envolve, como no teste de microatividade, equipamento caro. Este problema, entretanto, pode ser contornado, sem comprometimento da confiabilidade de medida, pela opção por técnicas alternativas como TPD (6) ou titulação termométrica (7) a fim de tornar acessível a implantação da medida de acidez como controle pelas refinarias, da atividade de seus catalisadores de craqueamento.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Gates, Bruce C. et alii. Chemistry of Catalytic Process. New York, Mc. Graw-Hill Book Company.
2. Venuto, Paul B. & Habib, E. Thomas Jr. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. New York, Marcel Dekker, 1979.
3. Poutsma, Marvin L. Mechanistic Consideration of Hydrocarbons Transformation Catalyzed by Zeolites. Zeolite Chemistry and Catalysis (ACS Monograph 171). Washington D.C., J.A. Rabo, 1976.
4. Ryland, Lloyd B. et alii. Cracking Catalysts. Catalysis. New York, P.H. Emmett, 1960. vol. 7.
5. Nelson, Harold C. et alii. An estimate of Surface Acidity in Amorphous Catalyst from Temperature-Programmed Desorption Measurements. A simple Tool for Catalyst Characterization. Applied Catalysis, Amsterdam, 7:113-121, 1983.
6. Mievile, R.L. & Meyers, B.L. Measuring Acidity by Temperature-Programmed Desorption. Journal of Catalysis, New York, 74:196-198, 1982.
7. Tanabe, Kozo & Yamaguchi Tsutomu. Measurement of Acidity and Basicity of Silica-Alumina and Acidity of Zinc Sulfide by Calorimetric Titration. Journal of The Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, v14, 1:93-100, 1966.

TABELA

ACIDEZ, ÁREA ESPECÍFICA, MAT E TEOR
EM METAIS PARA CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

CATALISADOR	FABRICANTE	ACIDEZ meq base/g	ÁREA m ² /g	MAT	METAIS ppm		
					Ni	Fe	V
E1	A	0,132	137	70	1480	3400	2450
E2	A	0,098	126	67	2357	3176	2556
E3	A	0,120	135	65	1860	3450	2470
E4	A	0,103	135	65	1400	3500	2360
E5	A	0,079	78	58	-	-	-
E6	A	0,090	106	64	1540	4580	3570
E7	A	0,097	107	59	1580	4560	4000
E8	A	0,136	131	67	2120	3670	3880
E9	B	0,061	56	53	3730	4860	1680
E10	C	0,110	62	62	2000	5550	2240
E11	B	0,115	88	71	1554	4708	2230
E12	B	0,038	42	41	2160	6060	4750
E13	B	0,053	56	47	1160	4950	2500
E14	C	0,095	64	59	2170	3030	3110
V15	D	0,236	139	83			
V16	E	0,033	57	37			
V17	F	0,232	173	84			

E - equilíbrio

V - virgem hidrotermicamente tratado.

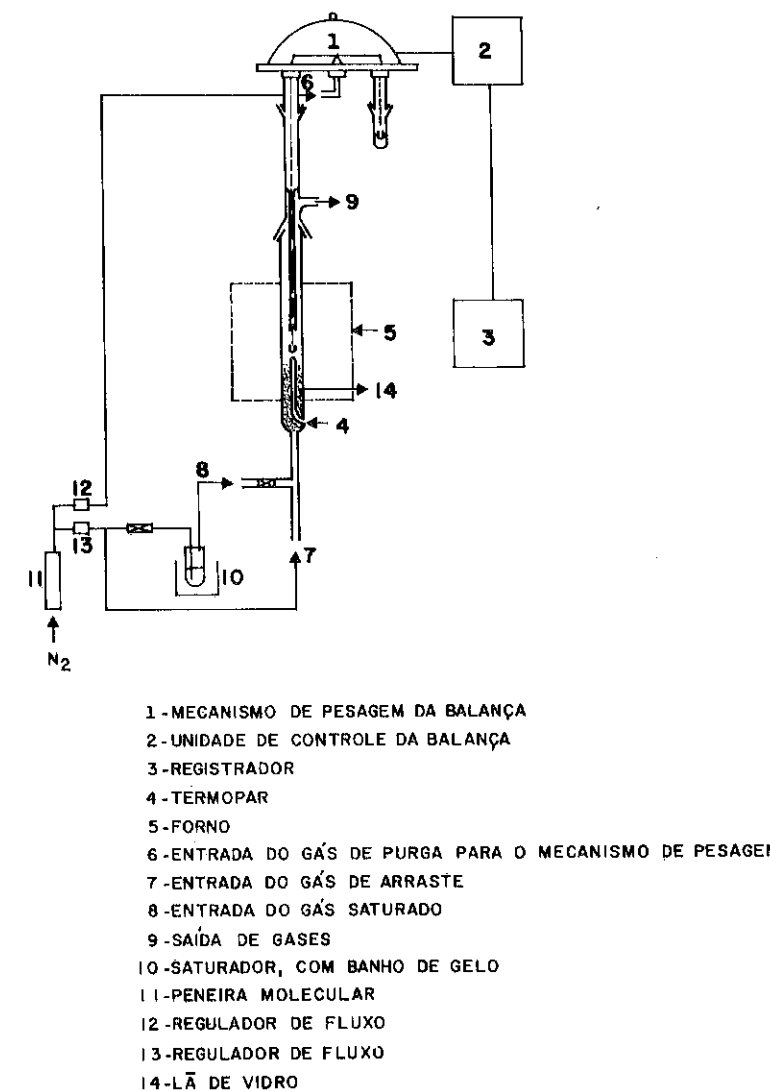


FIGURA 1

SISTEMA DE MICROBALANÇA COM FLUXO DE GÁS

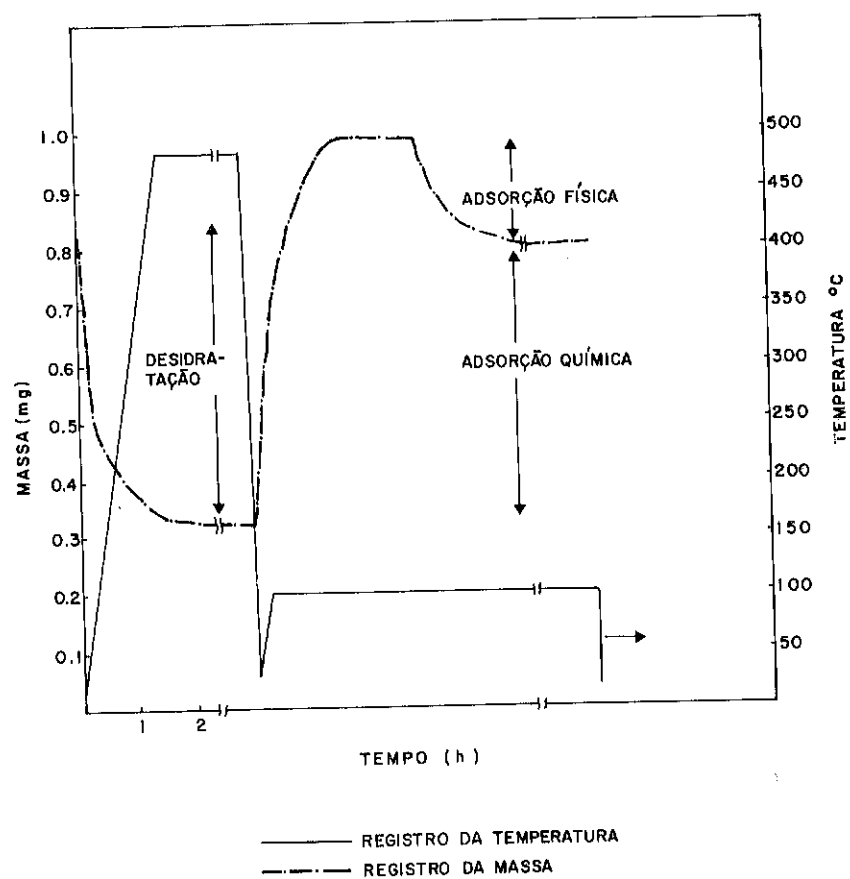


FIGURA 2

VARIAÇÃO DE MASSA DO CATALISADOR EM FUNÇÃO DOS DIVERSOS TRATAMENTOS, NA MICROBALANÇA

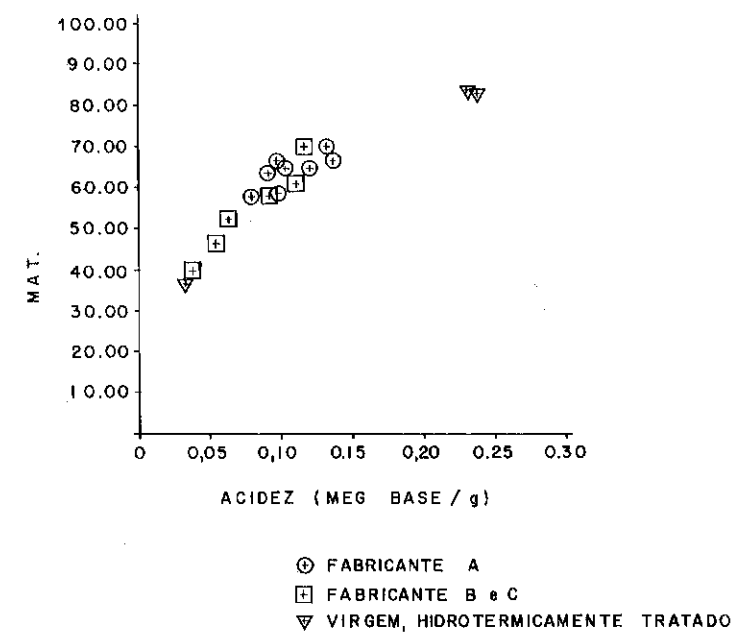


FIGURA 3

MAT VERSUS ACIDEZ EM CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

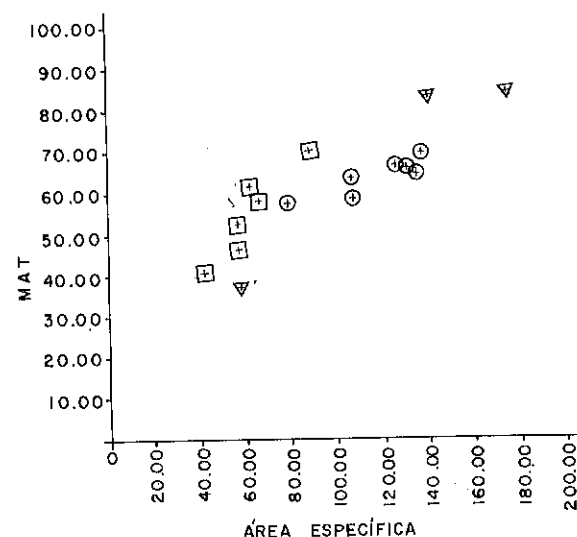


FIGURA 4
MAT VERSUS ÁREA ESPECÍFICA EM CATALISADORES DE
CRAQUEAMENTO

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

APLICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO VEGETAL - INFLUÊNCIA DO SUPORTE

Maria Amélia G. Fernandes
Nídia Maria R. Pastura
(Seção de Química do IME)
Lam Yiu Lau
(CENPES - PETROBRÁS)

RESUMO

Catalisadores de H_3PO_4 foram preparados por método de impregnação sobre vários suportes e testados na decomposição catalítica do óleo de soja. A natureza química do suporte foi investigada utilizando-se um reator batelada, onde o óleo e o catalisador misturados foram aquecidos à $360^\circ C$ sob refluxo. Posteriormente, o sistema batelada foi transformado em um sistema contínuo, modificando-se a parte em refluxo em destilação. O papel do suporte sílica foi investigado com maiores detalhes.

ABSTRACT

Phosphoric acid was impregnated on various supports and tested in the catalytic decomposition of soybean oil. First, the chemical nature of the support was investigated using a batch reactor, where the oil and the catalyst were mixed and allowed to react at $360^\circ C$ under reflux. Then the batch system was converted to a continuous system by modifying the reflux unit to a distillation unit. The role of the silica support was studied in further detail.

INTRODUÇÃO

A decomposição térmica ou catalítica dos óleos vegetais é capaz de gerar compostos orgânicos, que por fracionamento dão produtos semelhantes aos do fracionamento do petróleo. A literatura recente tem dado atenção a transformação visando combustível tipo gasolina, utili-

zando catalisadores altamente ácidos(1-4). Entretanto, a transformação em combustível tipo Diesel tem recebido pouca atenção.

A primeira tentativa de obter mistura de hidrocarbonetos com propriedades similares ao diesel foi apresentada por Ribamar e colegas (5) e o processo adotado envolve a decomposição catalítica do óleo pré-hidrogenado por catalisadores moderadamente ácidos, tais como alumina de transição. Posteriormente, estudos de transformação de óleos insaturados em hidrocarbonetos, em processo que envolve hidrogenação e decomposição foram realizados sobre $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6), Ru e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (7). Recentemente, Maria Amélia e colaboradores (8,9), nas tentativas de buscar um catalisador simples que pudesse ser utilizado como sistema modelo para estudar o craqueamento do óleo vegetal, indicaram que um ácido de Brønsted com força ácida adequada, tal como $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, é bastante eficaz nessa transformação. Neste trabalho, vários aspectos da influência do suporte para o H_3PO_4 estão apresentados.

PROCEDIMENTOS

Os catalisadores foram preparados por método de impregnação de 1.2 mmoles de ácido por grama de suporte, secos à 120°C durante 16 horas. Foram ativados, antes de cada reação, à 400°C durante 2 horas dentro do balão reator (Fig. 1). As especificações dos suportes estão apresentadas juntos aos resultados dos testes catalíticos (tabelas 1 e 3). Os reagentes utilizados são de qualidade P.A. e estão detalhados em trabalhos anteriores (8,9).

O óleo de soja foi caracterizado da mesma maneira que os produtos líquidos. Essas caracterizações serão apresentadas junto com os resultados.

Os reatores utilizados estão ilustrados nas figuras 1a e 1b. No caso da reação em batelada (Fig. 1a), óleo fica em contato direto com os catalisadores sob refluxo, à temperatura de 360°C , com um fluxo de N_2 extremamente lento de $0.33\text{cm}^3/\text{s}$, para evitar arraste de produto. Após o término do tempo desejado de reação, o reator é resfriado e o produto é separado do catalisador por filtração. No caso do reator contínuo (fig. 1b), o líquido destilado é recolhido em balões. Os gases produzidos são, também, recolhidos em balões e analisados por cromatografia (GC3435, com detector de condutividade térmica e coluna de porapak-N).

A análise do produto líquido foi de maior interesse neste estudo, uma vez que este líquido contém uma mistura complexa de hidrocarbonetos

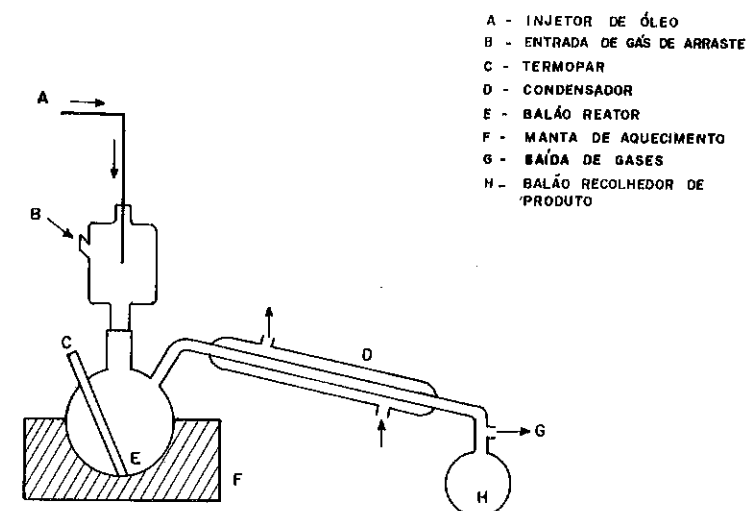


FIG. 1b : REATOR DE CONTATO-DIRETO, COM DESTILAÇÃO (Dd)

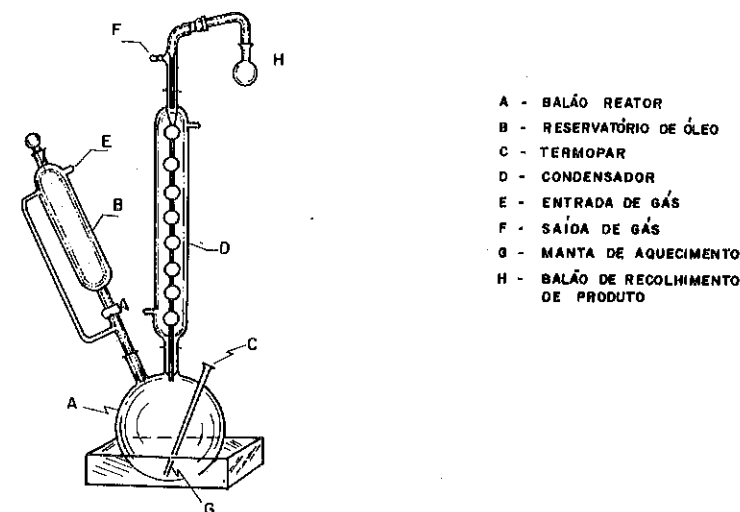


FIG. 1a : REATOR DE CONTATO-DIRETO, COM REFLUXO (D)

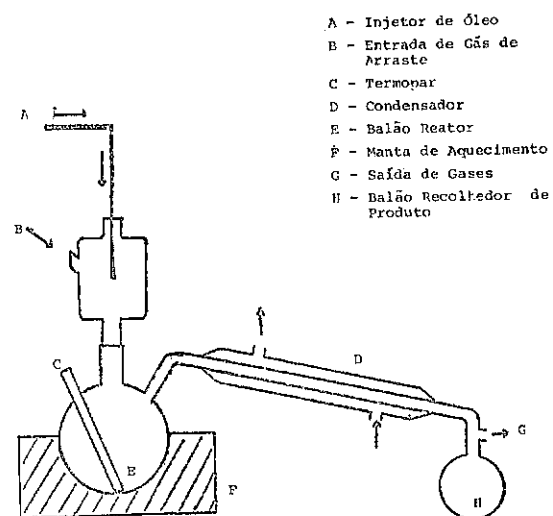


Fig. 1b: Reator de contato-direto, com destilação (Dd).

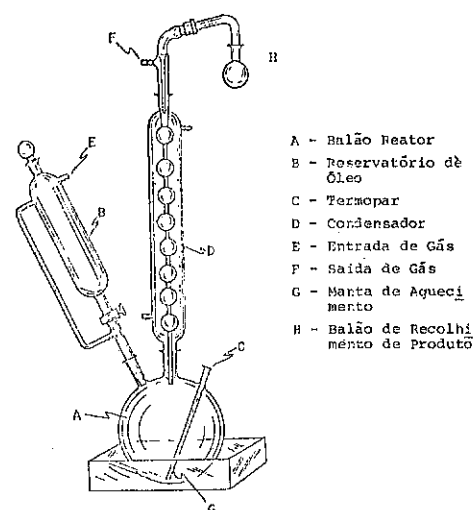
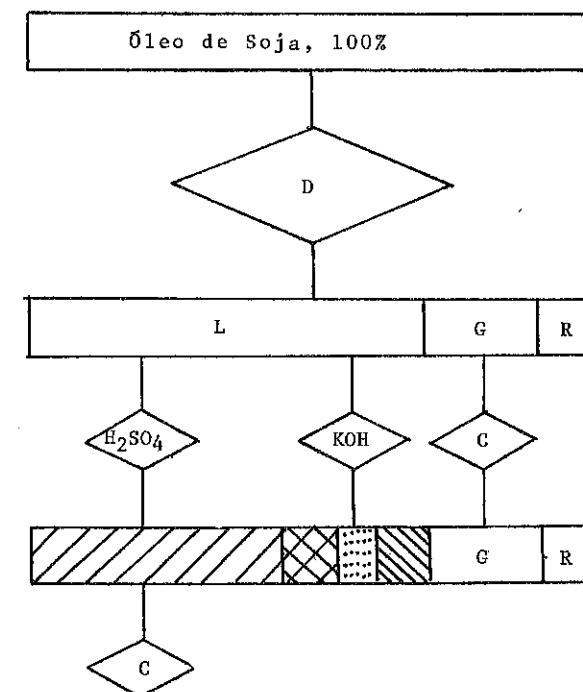


Fig. 1a: Reator de contato-direto, com refluxo (D).







-  - Hidrocarbonetos saturados
-  - Cetonas e hidrocarbonetos insaturados
-  - Ácidos graxos
-  - Ésteres dos ácidos graxos
- C - Análise cromatográfica
- D - Decomposição do óleo
- G - Produto gasoso
- L - Produto líquido
- R - Resíduo

Fig. 2: Fluxograma de tratamento do óleo e do produto.

saturados e insaturados, ácidos, cetonas, aldeídos e óleo não transformado. Sendo os ácidos e outros compostos carbonílicos decompostos em hidrocarbonetos com aumento da severidade da reação, uma medida da quantidade de ácido presente no produto líquido ordena a atividade dos catalisadores semi-quantitativamente.

Experiências anteriores (6,8), também, comprovam que quando a quantidade de ácido no produto é desprezível, os grupos oxigenados, tais como carbonila e ésteres, foram eliminados do produto. Sendo o produto essencialmente uma mistura de hidrocarbonetos. Consequentemente, a quantidade de ácido livre (Ma) foi determinada por titulação, conforme as normas da IUPAC (6,8,9,10). Os compostos saponificáveis (Ms), também, foram determinados, seguindo-se as normas da IUPAC. Com isto, a estimativa de óleo não transformado foi obtida pela diferença entre Ms e Ma. Finalmente, para se obter uma melhor descrição da seletividade de transformação, o produto líquido foi tratado com ácido sulfúrico e os hidrocarbonetos saturados foram analisados por cromatografia (GC3435, coluna OV101 capilar de 50m, com detector de ionização de chama).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Reator Batelada (com refluxo)

A tabela 1 compara as análises dos produtos líquidos do craqueamento catalítico e térmico. Todos os catalisadores mostram atividade acima da decomposição térmica. Foram utilizadas 2.5g de catalisadores para cada ensaio.

Tabela 1 - Comparação entre H_3PO_4 /Suporte. Reator Batelada, 360°C

Catalisador	% Produto Líquido	Ma (mmol g ⁻¹)	Ms (mmol g ⁻¹)	Suporte
H_3PO_4/SiO_2	74	0,09	0,27	Davison, 562,340 m ² g ⁻¹
H_3PO_4/M	72	0,97	1,30	Mordenita
H_3PO_4/C	53	0,03	0,37	Carvão ativo, MERCK, 640 m ² g ⁻¹
H_3PO_4	77	0,72	1,02	-
Térmico	92	1,04	2,10	-
-	-	-	-	-
Óleo de Soja	"100"	0,08	2,87	(Índice de iodo, 115 por método IUPAC (10); marca SOMAR

A comparação entre os suportes modernita, carvão e sílica mostra que a mordenita, o suporte mais ácido, foi menos eficaz na decomposição do que os suportes inertes. Os suportes Sílica e Carvão têm seletividade similares. Entretanto, o carvão gerou mais produtos gasosos, prejudicando, desta forma, o rendimento em produto líquido. A comparação entre H_3PO_4/SiO_2 , H_3PO_4/C e H_3PO_4 indica a importância da propriedade física do suporte. Dando continuidade a este trabalho, o H_3PO_4/SiO_2 foi selecionado para estudos mais detalhados.

2. Reator Contínuo (com destilação): Efeito de Diluição com Suporte Inerte

A conversão do sistema batelada ao contínuo permitiu, mais facilmente, o estudo do desempenho do catalisador em função do tempo e a obtenção de uma maior quantidade de produto para uma análise mais completa. Nesta transformação do sistema foi avaliado a melhor razão entre catalisador e diluente. A tabela 2 resume os dados obtidos.

Tabela 2 - Efeito de Diluição com Suporte Inerte, Reator Contínuo, 360°C

Massa do Catalisador	Massa do SiO_2 Diluente	% Produto Líquido	Ma (mmol g ⁻¹)	Ms (mmol g ⁻¹)	% HC Sat.	Tempo de Coleta/h
2,5	0,0	41	0,75	0,77	35	1,0
2,5	7,5	60	1,10	1,10	45	2,0
5,0	5,0	60	0,71	0,85	87	2,0
10,0	0,0	65	0,29	0,44	72	2,0
15,0	0,0	26	0,06	0,10	72	1,0

Observa-se que o produto líquido destilado foi menor que no caso do reator batelada (tabela 1), indicando haver produto retido no catalisador ou no reator nestas condições, podendo ser o produto de peso molecular maior. Por outro lado, o produto destilado ainda contém uma quantidade significativa de ácido e material saponificável. O que pode ser explicado pelo menor tempo de contato entre o catalisador e o óleo.

A tabela 2 mostra o compromisso entre 3 efeitos: a quantidade de ácido, a mudança no tempo de contato e a retenção do produto no suporte ou diluente. As 2 primeiras linhas mostram que a simples adição de uma maior quantidade de suporte ajudou numa melhor destilação, resultan

do em maior quantidade de produto líquido mas, com maior acidez e material saponificável. As linhas 2,3 e 4 mostram que com a quantidade total de suporte constante (10g) o produto líquido ficou constante e as quantidades de ácido e material saponificável caíram com o aumento do ácido fosfórico usado. Entretanto, a quantidade excessiva de ácido gerou produtos insaturados e a fração de hidrocarboneto saturado, começou a cair (linhas 4 e 5). Finalmente, linha 5 mostra que utilizando-se uma quantidade ainda maior de catalisador prejudica a quantidade de produto líquido coletado, embora gere produto com valores de Ma e Ms bastante baixos.

3. Efeito de Textura do Suporte

Utilizando-se a razão otimizada entre o catalisador e diluente, a influência da textura do suporte foi levantada. A incerteza das experiências foi testada utilizando-se o suporte S62 da Davison, repetindo-se 5 testes independentes. A linha 5 da tabela 3 mostra o desvio padrão obtido.

Tabela 3 - Efeito de Textura do Suporte: Reator Contínuo, à 360°C por 2 horas.

Suporte	Código	Área m ² g ⁻¹	Vol.Poroso cm ³ g ⁻¹	Granulometria μ	%PL	Ma mmolg ⁻¹	Ms mmolg ⁻¹	%HC Sat.
S ₁	SiO ₂ G35N	320	1,20	3,2*	70	0,58	0,68	37
S ₂	SiO ₂ G114	320	1,20	5,7*	64	0,56	0,76	34
S ₃	SiO ₂ EEN	320	1,20	8,0*	66	0,38	0,87	42
S ₄	D-S62	340	1,15	74-25	60	0,71	0,85	87
-	-	-	-	-	+6	+0,03	+0,04	+2

*Medida de tamanho médio fornecida pelo fabricante através de medida de coulter counter

A tabela 3 apresenta a diferença entre os suportes. Os 3 primeiros suportes são diferentes, apenas, em granulometria. Observou-se que o produto líquido ficou aproximadamente constante. Entretanto, a medida em que a granulometria cresceu a quantidade de ácido diminuiu e o material saponificável aumentou. Isto implica que o grau de transformação foi menor com uma maior granulometria. Por outro lado, a quantidade de hi

drocarboneto saturado ficou, aproximadamente, constante, embora, tenha uma tendência em aumentar com aumento da granulometria.

Embora, o suporte S₄(D-62) tenha área e volume poroso similares à S₁, S₂ e S₃, apresentou produto bem diferente das demais: Com um valor de Ms próximo ao do S₃, com uma maior quantidade de ácido não transformado e teor em hidrocarbonetos saturados.

Considerando que estas sílicas testadas são relativamente puras, o que foi verificado por análise química que mostrou terem as mesmas impurezas em teores próximos e menores do que 100ppm(Mg,Ca,Fe,Ti,Cu e Al), a diferença entre S₄ e os outros pode ser devido a diferença na distribuição de ácido fosfórico no grão do suporte. No momento alguns testes de confirmação dessas distribuições de ácido estão em andamento.

De qualquer forma, qualitativamente pode-se notar que os catalisadores de maior granulometria são menos ativos na decomposição de compostos oxigenados, mas apresentam uma melhor seletividade em hidrocarbonetos saturados.

As figuras 3 e 4 mostram a distribuição de produtos obtidos com o suporte S₄(D-62) e com o suporte S₁(G-35N), respectivamente.

Podemos observar que as duas distribuições são similares. Em geral, o produto contém principalmente hidrocarbonetos lineares, com poucas ramificações e com comprimento de cadeia na faixa de C₈-C₁₈.

Esse produto é um combustível tipicamente Diesel em contraste aos produtos provenientes de craqueamento por zeolitos tipo ZSM-5 citado na literatura (1-4). Os picos mais intensos são nC₁₅ e nC₁₇ provenientes das cadeias saturadas do óleo (ácido palmítico e ácido estearico). Esse resultado é esperado na medida que as cadeias saturadas tem tendência de serem decompostos próximo ao grupo carboxila (5).

Conclusão e Comentários finais

Alguns aspectos do papel complexo do suporte no craqueamento do óleo vegetal foram levantados nesse trabalho.

Quimicamente, suportes inertes tais como C e SiO₂ são adequados para a transformação.

Fisicamente, em um reator contínuo como o utilizado nesse trabalho, o suporte influencia o tempo de residência do reagente seja pelo efeito de adsorção ou de distribuição de calor. Consequentemente, a quantidade de suporte cu diluente afeta o grau de conversão e a seletividade de transformação.

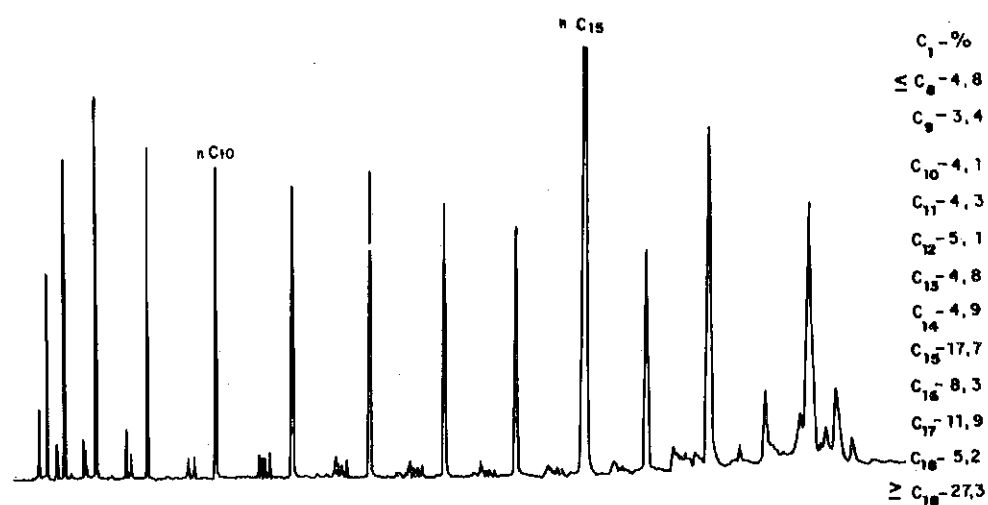


FIG. 3: DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS OBTIDOS COM O SUPORTE S₄(D-62)

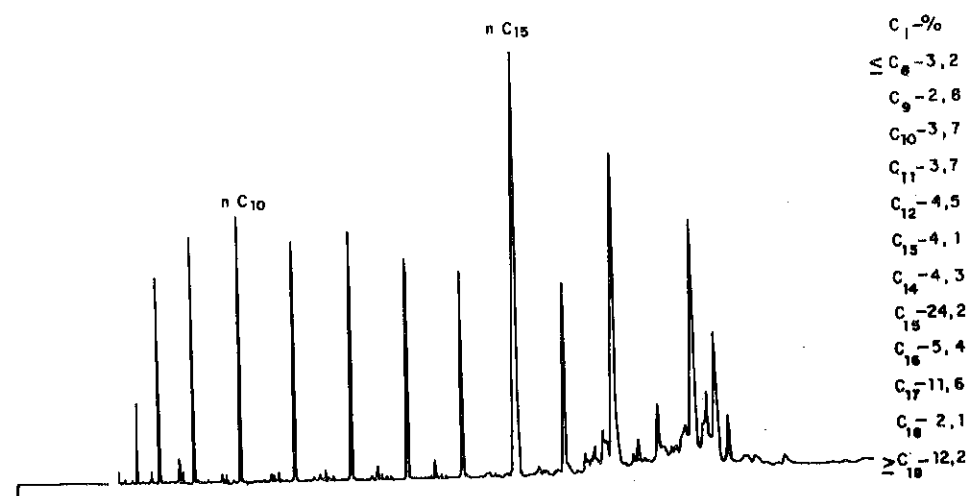


FIG. 4 : DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS OBTIDOS COM O SUPORTE S₁(G-35N)

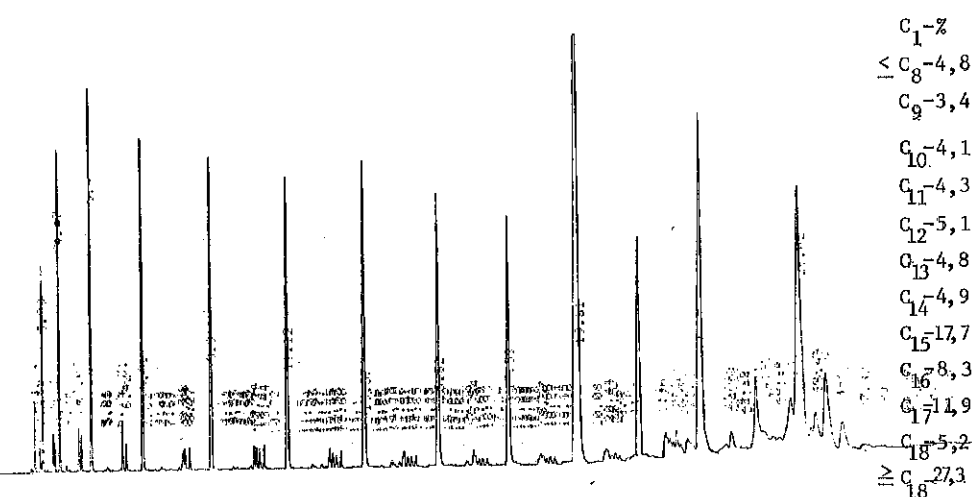


Fig. 3 : Distribuição de produtos obtidos com o suporte S₄(D-62)

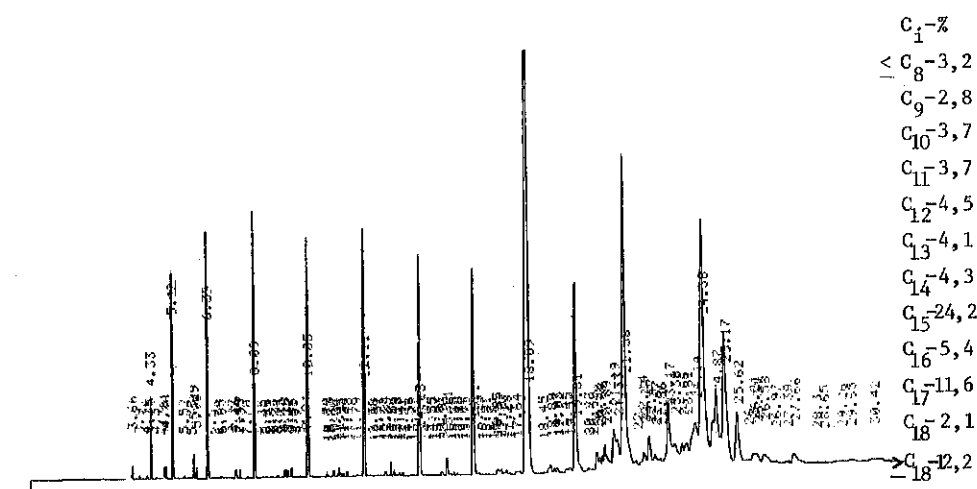


Fig. 4: Distribuição de produtos obtidos com o suporte S₁(G-35N)

Finalmente, a influência da textura do suporte merece demais investigações. Embora esperando-se que a transferência de massa (especialmente do óleo vegetal) seja um fator importante na transformação, a menor granulometria do suporte pode melhorar o contato óleo-catalisador. Outros efeitos tais como a distribuição de ácido fosfórico no suporte, a distribuição de poros, e a possibilidade de transformação excessivo também influenciam a seletividade da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WEISZ, P.B., HAAG, W.O., RODEWALD, P.G. - Science, 206, 57 (1979).
2. GRAILLE, J., LOZANO, P., GENESTE, P., GUIDA, A. e NORINA, O. - Rev. Fr. Corps Gras. 28, 421 (1981).
3. BAKSHI, N.N., MATHEWS, J.P., PRASAD, Y.S. e EAGER, R.L. - Vol. II, p 1010, Acta do 9º Simpósio Iberoamericano de Catálise, Lisboa (1984).
4. COSTA NOVELLA, E., OVEJERO ESCUDEIRO, G., AGUADO ALONSO I., MARIN ANDRES, F.P., CANIZARES CANIZARES, P., Ibid, p 1623.
5. DOS ANJOS, J.R.S., GONZALEZ, W.A., LAM, Y.L., e PRETY, R., Applied Catalysis 5, 277 (1983).
6. PASTURA, N.M.R., Tese de Mestrado, IME, 1982.
7. NUNES, P.P., Tese de Docteur Ingénieur, Universidade de Paris VI (1984).
8. FERNANDES, M.A.G., Tese de Mestrado, IME, 1983.
9. FERNANDES, M.A.G., ALBUQUERQUE, J.C., LAM, Y.L., Anais do 2º Seminário de Catálise, IBP, 1983.
10. "Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives", 6ª Ed. part. I, (1972). International Union of Pure and Applied Chemistry - Applied Chemistry Division, Commission on Oils, Fats and Derivatives.

Agradecimento: Os autores agradecem os demais membros do Grupo de Catálise do IME e o Prof. ROGER PRETY pela discussão e colaboração ao longo do trabalho.

SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS A PARTIR DO ETANOL

. João Guilherme Rocha Poço¹
. David Augusto de Freitas¹
. Martin Schmal²

RESUMO

Foram preparados zeólitos do tipo Y e Faujasitas com diâmetro de poros que favorecem a distribuição seletiva de produtos hidrocarbonetos mais pesados partindo-se de etanol como matéria-prima. Os zeólitos NaX favorecem a formação de C¹²-C¹⁶ e os zeólitos L e ofretita a formação de benzeno. Há predominância do etil éter e etileno e do butadieno que dependem tanto da temperatura como do tempo de contato.

ABSTRACT

Zeolites Y and Faujasites have been prepared with larger pores aiming selective distribution of heavier hydrocarbons from ethanol. Zeolites of NaX favors the formation of C¹²-C¹⁶.

1. INTRODUÇÃO

A demanda de energia do país faz com que sejam propostos estudos alternativos partindo-se de matérias primas nacionais em grande abundância. Embora os processos convencionais de polimerização e oligomerização sejam os mais utilizados para a produção de combustíveis de alta octanagem, há uma série de dificuldades para a obtenção de combustíveis líquidos de alto índice de cetana, justamente devido a natureza do catalisador para este tipo de reação. Há algum tempo já os processos da Mobil tem utilizado zeólitos da família pentasil que permitiram a partir do metanol pro

- 1 - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT
- 2 - IPT e UFRJ/EQ/COPPE

duzir hidrocarbonetos. Estes são altamente seletivos para a faixa da gasolina sintética. Utilizando os zeólitos do tipo ZSM-5 e ZSM-11 observaram pequenas diferenças entre os mesmos na formação de hidrocarbonetos com máximo de 11 carbonos.

A tabela 1 mostra a distribuição de produtos obtidos pela Mobil (e outros) utilizando os zeólitos ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-4, Mordenita e Erionita.

Tabela 1 - Conversão de metanol a hidrocarbonetos sobre diversos zeólitos (11)

	Hydrocarbon distribution (wt %) in				
	Erionite	ZSM-5	ZSM-11	ZSM-4	Mordenite
C ₁	5,5	1,0	0,1	8,5	4,5
C ₂	0,4	0,6	0,1	1,8	0,3
C ₂ ²⁻	36,3	0,5	0,4	11,2	11,0
C ₃	1,8	16,2	6,0	19,1	5,9
C ₃ ²⁻	39,1	1,0	2,4	8,7	15,7
C ₄	5,7	24,2	25,0	8,8	13,8
C ₄ ²⁻	9,0	1,3	5,0	3,2	9,8
C ₅ ⁺ aliphatic	2,2	14,0	32,7	4,8	18,6
A ₆	-	1,7	0,8	0,1	0,4
A ₇	-	10,5	5,3	0,5	0,9
A ₈	-	18,0	12,4	1,3	1,0
A ₉	-	7,5	8,4	2,2	1,0
A ₁₀	-	3,3	1,5	3,2	2,0
A ₁₁ ⁺	-	0,2	-	26,6	15,1

Chang et al (2) estudaram a conversão de diferentes compostos aromáticos e alifáticos separadamente com diversos zeólitos, concluindo que independente da matéria-prima os zeólitos ZSM são os mais seletivos para a obtenção de gasolina.

Kaeding & Butter (3) modificaram os zeólitos introduzindo fósforo mostrando que a partir do metanol houve alta formação de olefinas e diminuição no tamanho da cadeia das moléculas.

Derouane et al (4,5) e Chang et al estudando a distribuição de produtos com metanol e etanol sobre zeólito HZSM-5 mostravam-se que sob determinadas condições há diferenças acentuadas entre os produtos alifáticos, cíclicos e aromáticos e que no mecanismo de reação a formação do etileno é fundamental para o prosseguimento da reação.

Zeólitos do tipo faujasistas e Mordenitas de poros maiores relativamente aos ZSM-5 foram estudados por Schwartz & Ciric (6) na conversão

do metanol, porém modificados com terras raras e zinco. Concluíram no entanto que estes catalisadores permitem a produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular porém sofrem rápida desativação.

O objetivo do presente trabalho é desenvolver zeólitos com características que permitam direcionar a conversão do etanol em hidrocarbonetos de maior moléculas, bem como as condições de reação que permitam obter maior seletividade.

Os catalisadores zeólitos são preparados com diâmetro de poro maior que 6 Å, sendo feitos estudos comparativos sobre o desempenho dos diferentes zeólitos obtidos, utilizando um microreator.

2. PARTE EXPERIMENTAL

CATALISADOR

Os catalisadores preparados foram baseados em patentes (8-13) visando a obtenção de estruturas do tipo X, Y, Z e L que possibilitariam a passagem de hidrocarbonetos de maior nº de carbono possíveis (14,15). Partiu-se de aluminato de sódio (37% Na₂O.56% Al₂O₃) e de silicato de sódio alcalino com 32,8% SiO₂ e 15,1% Na₂O junto com hidróxido de sódio PA e outros.

Foram pesadas quantidades estequiométricas segundo as referências citadas de modo a obter o gel precursor de composição t(R₄N)₂O x Na₂O y Al₂O₃ z SiO₂ w H₂O de acordo com o tipo de zeólita (15).

Foram preparados vários catalisadores variando-se as condições de temperatura, tempo de precipitação e quantidades de reagentes obtendo-se estruturas do tipo X, Y, Z, L, P-L e Ofretita que dispersos em sílica (4) foram os catalisadores finais.

3. TESTE CATALÍTICO

O teste catalítico foi feito num microreator contendo 2g de catalisador.

A fig. (1) mostra o fluxograma da unidade.

Etanol era alimentado no reator com uma bomba dosadora, sendo vaporizado na entrada do reator.

Os produtos eram condensados e separados em frações líquidas e gasosas, sendo analisadas por cromatografia gasosa através de colunas VZ-10 de 3 m; Porapak Q e Peneira Molecular 13 X de 1,8 e 3m respectivamente para gases e OV-17 de 2m, Porapak Q de 3m para líquidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitas as análises por Raio X para os diferentes zeólitos preparados. As figuras (2) e (3) mostram os espectros correspondentes aos zeólitos X- (ZDS-26) e da zeólita Y (ZDS-41). Os resultados mostram tratar-se de zeólitos com estrutura bem definida e composição conhecida conforme tabela 2.

	NaX	NaY	Ω	Na KL	Ofretita
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,64	5,39	6,57	5,35	4,95
H ₂ O	28,5	26,3	21,2	15,3	24,6
Na ₂ O	13,5	9,7	7,68	1,08	7,95
K ₂ O	-	-	-	14,7	-
área superficial (m ² /g)	1000	620	95	245	150

As áreas superficiais foram medidas por BET utilizando os zeólitos calcinados a 350°C.

Inicialmente estudou-se a influência da temperatura variando-a de 310 a 390°C fixando a velocidade espacial em $V_e = 11 \text{ h}^{-1}$ para o zeólito NaX (ZDS-26) com $m = 1,03\text{g}$.

Determinaram-se as composições dos produtos líquidos e gasosos, bem como a conversão e rendimento da massa percentual de diesel em relação a massa de etanol convertido. Os resultados das composições mostrados na tabela 3 e da conversão e rendimento na figura (4).

T (°C)	304	337	387	362	362	362
LHSV	2,98	2,98	2,98	2,98	1,49	0,75

LÍQUIDOS (% m)

acetaldéido	0,44	0,94	2,72	1,63	1,65	1,79
etil éter	0,38	1,27	5,56	4,68	7,54	12,6
benzeno	0,31	0,13	1,11	1,22	0,74	0,64
C ¹²⁻¹⁶ (diesel)	0,009	0,039	0,16	0,13	0,29	0,43
H ₂ O	1,05	1,42	7,48	5,27	7,5	13,5
outros	0,82	1,07	2,0	1,96	2,06	0,61

GASES (% V)

H ₂	29,2	64,6	12,4	20,3	4,8	0,84
CO	0,58	0,19	0,48	0,37	0,23	0,21
CH ₄	0,40	0,28	0,58	0,37	0,33	0,35
CO ₂	2,70	0,90	2,65	2,49	2,76	2,71
C ₂ H ₆	2,29	0,96	1,82	0,91	1,04	1,17
C ₂ H ₄	60,8	30,5	75,7	70,2	84,5	88,2
C ₃ H ₈	0	0,016	0,074	0,048	0,045	0,049
C ₃ H ₆	0,21	0,20	0,63	0,54	0,51	0,51
C ₄ H ₁₀	0,048	0	0,025	0,015	0,020	0,025
C ₄ H ₈	0,46	0,32	2,0	0,71	2,29	2,69
butadieno	3,19	2,02	3,04	3,69	2,89	2,41
C ⁺	0,15	0,05	0,61	0,42	0,54	0,83

Nota-se que a conversão cresce com o aumento da temperatura e que o rendimento atinge um valor máximo para temperaturas de 360°C decrescendo com o aumento maior. A figura (5) mostra o volume total de gás formado na conversão do etanol bem como o percentual de H₂ nele contido. Há um valor máximo a 337°C decrescendo rapidamente para temperaturas maiores.

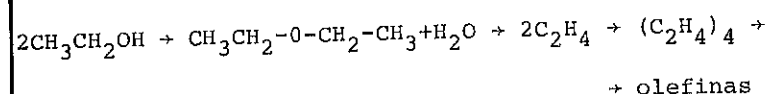
Um aumento de temperatura favorece a formação de acetaldéido e etil éter acentuadamente bem como de benzeno e de água. Observando a composição dos gases pela tabela 3 tem-se principalmente a formação de etileno da ordem de 60-70% que depende da temperatura.

A 337°C houve uma diminuição acentuada de etileno favorecendo principalmente a formação de H₂. Nota-se ainda a presença de hidrocarbonetos C₁ a C₄ e principalmente de butadieno que cresce com o aumento de temperatura.

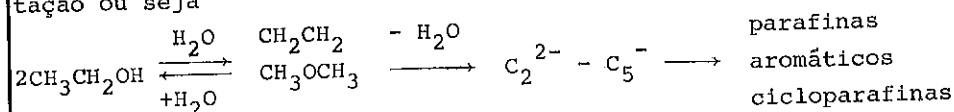
Com o decréscimo da velocidade espacial de 2,98 para 1,5 e 0,74 cm³/cm³ cat.h tem-se acentuado aumento de éter etílico e acréscimo de hidrocarbonetos para a faixa do diesel. Por outro lado há diminuição da fração de H₂ e aumento de etileno no gás formado.

A figura (6) mostra a conversão e o rendimento máximo com 1/LHSV. Há um aumento de conversão e de rendimento com maior tempo de contato.

A literatura mostra que na conversão de metanol e portanto de etanol o mecanismo mais provável é a formação de éter dimetílico e a sucessiva transformação em etileno que por polimerização favorece a formação de olefinas ou seja

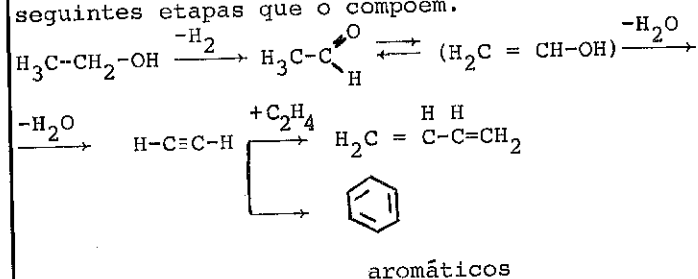


Chang & Silvestri propuseram ainda um mecanismo envolvendo a desidrata-
ção ou seja



Os resultados mostrados na tabela 3 indicam que nos mecanismos propostos há predominância na formação de etileno e de éter etílico principalmente com o aumento de temperatura e do tempo de contato. Além disso a distribuição de produtos indica principalmente a formação preferencial de produtos de cadeias mais longas na faixa do diesel C¹²-C¹⁶, para poros maiores, ao contrário dos catalisadores ZSM-5 de poros menores, onde há predominância de hidrocarbonetos na faixa da gasolina C⁵-C⁸.

O mecanismo de Chang pressupõe a transformação do metanol em catalisadores ácidos. No entanto, tratando-se de um catalisador ácido básico e partindo-se de etanol pressupõe-se que no esquema anterior é possível as seguintes etapas que o compõem.



Isto explica a formação de compostos aromáticos e de butadieno presentes na composição final dos produtos obtidos bem como da influência ácida básica do zeólito. Segundo Derouane et al (4) partem do princípio que o intermediário formado adsorvido interage com os sítios ácidos de Brønsted produzindo ions carbônio, processando-se a reação conforme esquema mostrado produzindo uma mistura de hidrocarbonetos.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSOES

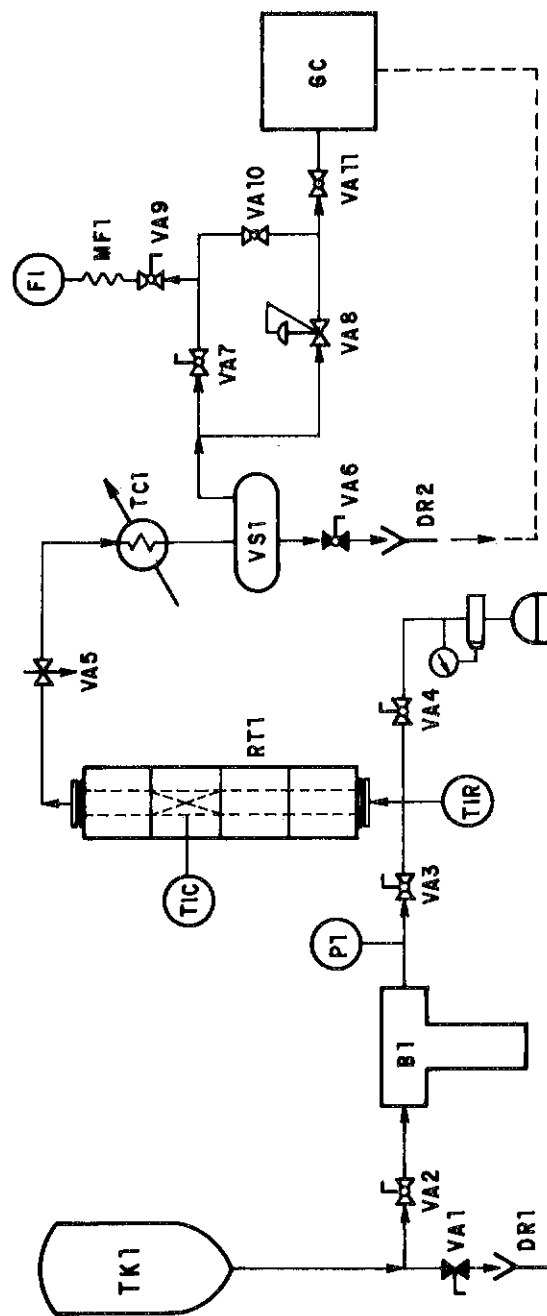
Foram obtidos zeólitos com diâmetro de poros maiores que as do tipo ZSM permitindo direcionar a reação para a formação de hidrocarbonetos mais pesados. A distribuição de produtos depende da temperatura e do tipo de zeólito. Tanto os hidrocarbonetos $C^{12}-C^{16}$ como a formação do benzeno eram

favorecidas com o aumento de temperatura e principalmente com o aumento do diâmetro de poros. Os zeólitos L e ofretita favoreceram a formação de benzeno enquanto que os zeólitos NaX a formação de hidrocarbonetos mais pesados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) CHANG, Clarence D. Hydrocarbons from methanol. Catalysis Reviews Science and Engineering, 25(1): 1-118, 1983.
- 2) CHANG, Clarence D. & SILVESTRI, Anthony J. The conversion of methanol and other O- compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. Journal of Catalysis 47: 249-259, 1977.
- 3) KAEDING, Warren & BUTTER, Stephen - Production of Chemicals from methanol. Journal of Catalysis, 61: 155-164, 1980.
- 4) DEROUANE, Eric G. et alii. Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite. Journal of Catalysis, 53: 40-55, 1978.
- 5) CHANG, Clarence D., LANG, W.H., SMITH, R.L. The conversion of methanol and other O-compounds hydrocarbons over zeolite catalysts. Journal of Catalysis, 56: 169-173, 1979.
- 6) SCHWAR & CIRIC In: Referência (7)
- 7) VENUTO, P.B. & LANDIS, P.S. Organic catalysis over cristaline aluminosilicates. Advances in Catalysis, 18: 259-371, 1968.
- 8) US Pat 3216789
- 9) J.C. 55, 240-249 (1978)
- 10) US Pat 3578398
- 11) US Pat 3130007
- 12) US Pat 2882.244
- 13) Flanigen and Grose. Molecular sieves zeolites. Advanced Chemical series p. 56-101, 1971.
- 14) JEWUR, Shantappa S. Conversão Catalítica do Etanol. Química Nova. p.67, Abril, 1984.
- 15) POÇO, J.G.R. et alii. Produção de diesel sintéticos a partir de etanol utilizando zeólitos. In: IPT, Relatório Interno nº 19055, 19452 e 19872.

FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓLEO DIESEL SINTÉTICO A PARTIR DE ETANOL



LEGENDA:

- TK1 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO
- DR1 - DRENO DA ALIMENTAÇÃO
- B1 - BOMBA MICRO DOSADORA DE DESLOCAMENTO POSITIVO (TIPO PISTÃO PARA ALTA PRESSÃO)
- P1 - MANÔMETRO
- TIC - INDICADOR E REGISTRADOR DE TEMPERATURA (TERMOPAR)
- TIR - INDICADOR E CONTROLADOR DE TEMPERATURA (TERMOPAR)
- RT1 - REATOR DIFERENCIAL TUBULAR FLANGEADO
- TC1 - TROCADOR DE CALOR (CONDENSADOR)
- VS1 - VASO SEPARADOR
- DR2 - DRENO DOS CONDENSADOS
- F1 - INDICADOR DE VAZÃO (FLUXÍMETRO DE BOLHA)
- MF1 - MANGUEIRA FLEXÍVEL
- VA1 - VÁLVULA MACHO
- VA2/3/4/5/7/9 - VÁLVULA ESFERA
- VA5 - VÁLVULA MICROMÉTRICA
- VA8 - VÁLVULA REDUTORA DE PRESSÃO (BACK PRESSURE)
- VA10/11 - VÁLVULA GLOBO

FIGURA 1

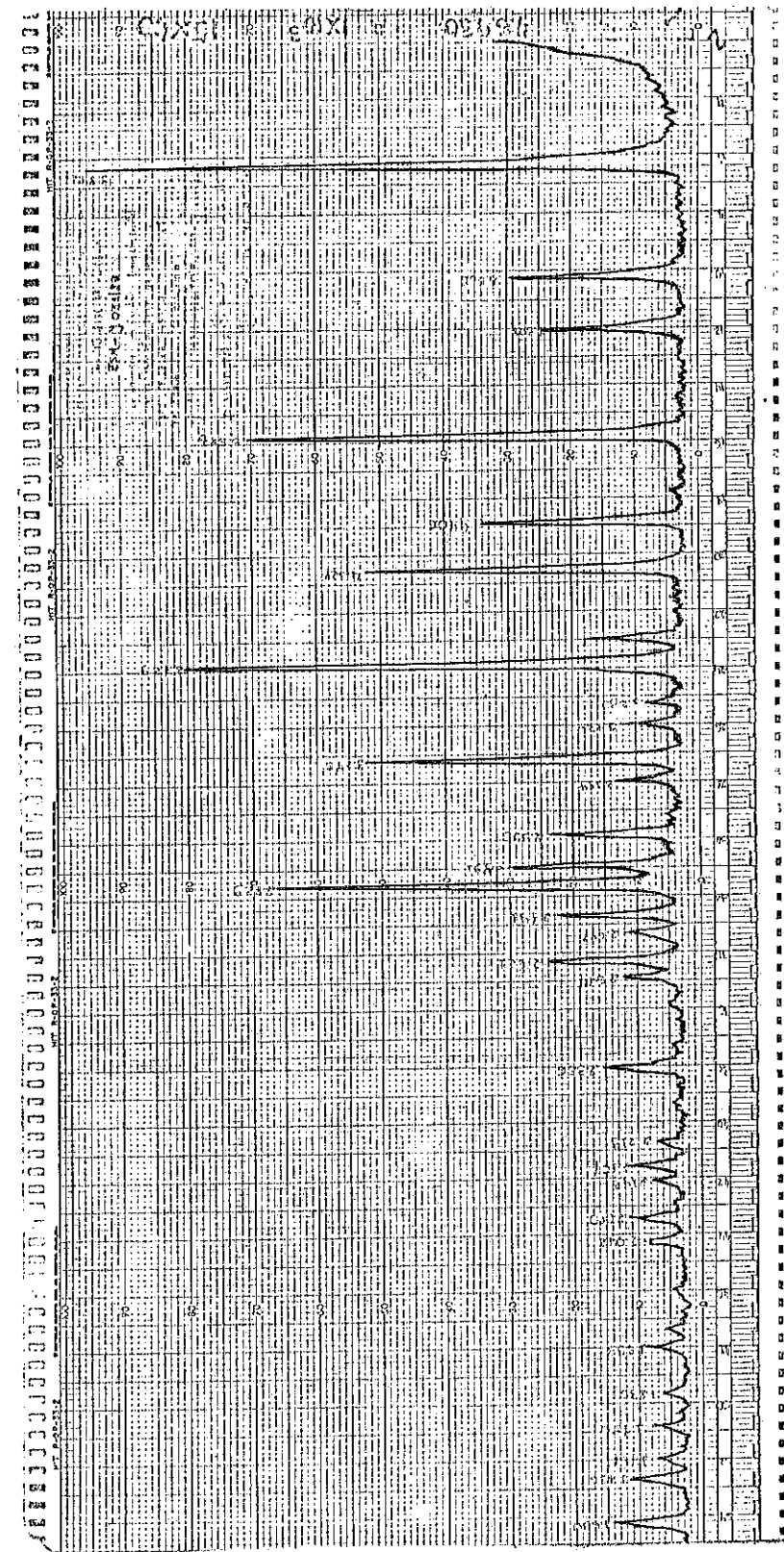


FIGURA 2 - ZDS-41

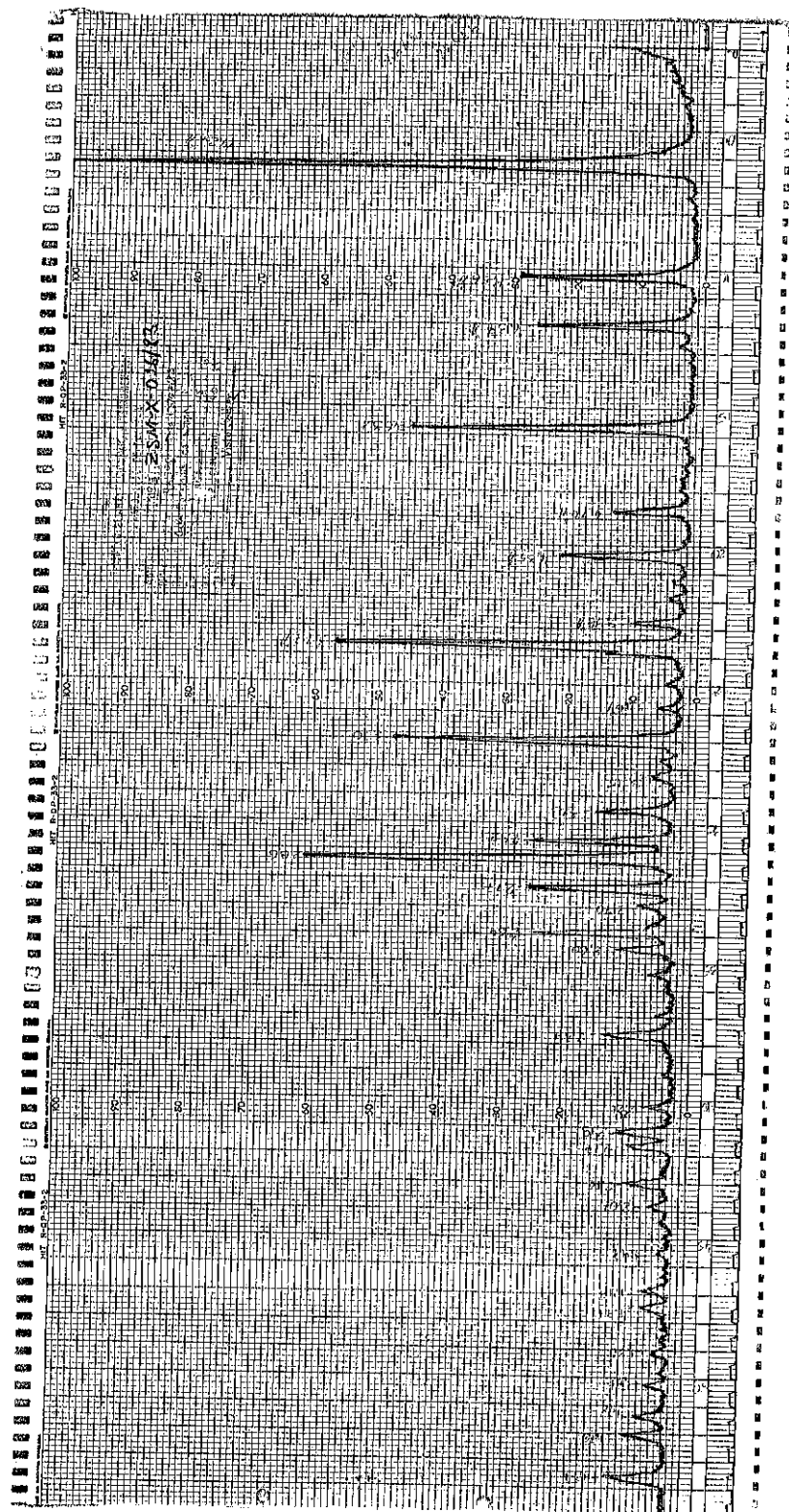


FIGURA 3 - ZDS-26

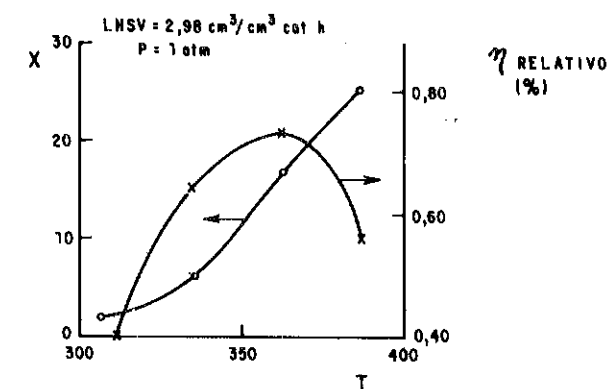


Figura 4 - Conversão e rendimento mássico percentual em diesel

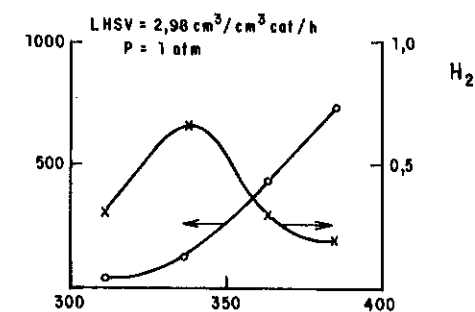


Figura 5 - Vazão total e percentual de H₂ no gás

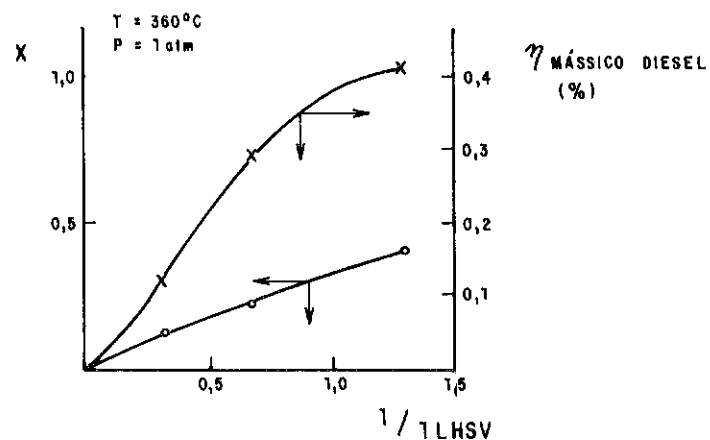


Figura 6 - Conversão e rendimento em função do tempo de contato

CLORETO DE LÍTIO COMO CATALISADOR NA HIDRÓLISE
ÁCIDA DE BAGAÇO DE CANA

. Ulf Friedrich Schuchardt¹
. Humberto Conrado Duarte²

RESUMO

Estudamos a influência dos cloretos de lítio, zinco e ferro(III) na hidrólise de bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado (37%). Observamos que estes atuam como catalisadores, com atividade decrescente do lítio para o ferro. Obtivemos os melhores resultados com cloreto de lítio a 50 °C e 20 minutos de reação, conseguindo 575 mg de açúcar por grama de bagaço pré-hidrolizado, sem a demorada etapa de pós-hidrólise.

ABSTRACT

The influence of lithium, zinc and iron(III) chloride on the hydrolysis of sugar cane bagasse with concentrated hydrochloric acid (37%) has been studied. All the chlorides show catalytic activity, decreasing from lithium to iron. The best results were obtained with lithium chloride at 50 °C with 20 minutes of reaction time. This hydrolysis gave 575 mg of reducing sugar per gram of pre-hydrolyzed bagasse, without requiring the time-consuming post-hydrolysis step.

1. INTRODUÇÃO

Nosso país acumula dia a dia um excedente de bagaço de cana, de alta potencialidade energética, cujo aproveitamento apropriado poderia beneficiar nossa política econômica. Em muitas usinas, o bagaço chega a tornar-se um problema pelo volume sem destino. Estima-se para a safra de 1984/85 uma produção de 56,6 milhões de toneladas de bagaço (1).

Atualmente cerca de 70% do bagaço é queimado para geração de vapor nas usinas (2). Dessa maneira, disporíamos de cerca de 17 milhões de toneladas para outros fins, como por exemplo ração animal, papelão ou conversão química.

Pela composição do bagaço, a conversão química apresenta uma nítida superioridade potencial econômica pela possibilidade de obtenção de uma vasta gama de produtos comerciais (3). Existem três processos gerais para a conversão química: a gaseificação, a liquefação e a hidrólise. A gasei-

¹ Doutor em Química, Professor do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

² Engenheiro Químico, Professor do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ficação não é muito vantajosa pois o balanço energético mostra que o calor consumido na pirólise do bagaço é elevado (4). O processo de liquefação direta em uma suspensão aquosa a temperaturas relativamente baixas, é energeticamente favorável e foi motivo de estudos por Schuchardt e col. (5).

A hidrólise apresenta-se como método de maior interesse, pois possibilita além da obtenção de açúcares, que correspondem a aproximadamente 70% do bagaço, a obtenção da lignina. Os açúcares podem ser transformados por processos bioquímicos em uma variedade de compostos contendo 2, 3 ou 4 átomos de carbono com grupos funcionais variados (6), que permitem a obtenção de insumos básicos atualmente fornecidos pela indústria petroquímica. A lignina pode ser utilizada das mais variadas formas, seja na forma polimérica ou na forma degradada, produzindo óleos ou insumos químicos (7).

A hidrólise pode ser efetuada com enzimas ou com ácidos. A hidrólise enzimática apresenta vários problemas sem solução até o momento, como por exemplo o bloqueio ao ataque enzimático pela lignina, a baixa velocidade de reação e a anti-econômica reciclagem da levedura (8).

A hidrólise ácida pode ser efetuada por dois processos gerais, um com ácidos concentrados e condições de reação brandas, e outro com ácidos diluídos a altas temperaturas.

O método com ácido diluído, além de um consumo energético elevado, tem o rendimento em açúcares limitado a 62% (9). Com ácidos concentrados o rendimento em açúcares é tipicamente maior que 90%, entretanto os ácidos necessitam ser reciclados (9). Recentemente, melhoramentos em materiais resistentes à corrosão e técnicas de recuperação do ácido deram ímpeto renovador aos processos com ácidos concentrados.

Embora o ácido sulfúrico concentrado (80%) converta, prontamente, celulose em glicose, sua aplicação para produção de glicose não tem sido muito estudada, devido à dificuldade elevada na recuperação do ácido, que limita-se a 80% por diálise de difusão com uma membrana de troca iônica (9). Há ainda a necessidade de pós-hidrólise a 100 °C, com subsequente neutralização do ácido com lama de cal. O ácido trifluoroacético tem importantes vantagens sobre ácido sulfúrico na hidrólise total de polissacarídeos. O tempo de reação é menor e não há necessidade da neutralização convencional, por ser o ácido volátil, o que permite sua remoção por evaporação. Entretanto, a presença de lignina em materiais de origem vegetal, dificulta a hidrólise dos polissacarídeos (10). Os ácidos fórmico e fluorídrico puros também fornecem bons rendimentos em hidrolisado, mas são parcialmente incorporados na glicose formada (11).

O ácido clorídrico já foi utilizado no estado gasoso e em soluções superconcentradas. Bergius desenvolveu um processo empregando ácido clorídri-

co 41%, posteriormente utilizado em plantas comerciais na Alemanha, em Mannheim-Rheinau (1932) e Regensburg (1938), até o final da Segunda Guerra Mundial (12). O ácido era recuperado por um complexo processo de destilação a vácuo e de "spray-drying". Foram obtidas glicosanas (oligômeros da glicose) que necessitavam ser submetidos a uma pós-hidrólise. A maior facilidade de recuperação do cloreto de hidrogênio gasoso sobre a solução aquosa do mesmo, estimulou o desenvolvimento de vários processos com este (9). Entretanto, nenhum passou do estágio da planta piloto.

Optamos pela utilização do ácido clorídrico concentrado, pois constatamos que o nióbio puro é resistente à corrosão pelo ácido (13), dispensando assim o material cerâmico, sensível a choque térmico, utilizado por Bergius. A reciclagem do ácido poderá ser resolvida com a utilização de membranas apropriadas.

Com o objetivo de diminuir a quantidade e concentração do ácido, estudamos o efeito dos catalisadores do tipo ácido de Lewis (cloreto de lítio, zinco e ferro(III)) sobre a hidrólise da fração lignocelulósica do bagaço de cana com ácido clorídrico comercial (37%).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação do bagaço de cana

O bagaço de cana, doado pela Fundação de Tecnologia Industrial, Lorena, SP, já moído e seco ao ar, é lavado extensivamente com água fria e quente (~60 °C) para remover resíduos de usinagem, gomas, amido, e seco em estufa a 105 °C. Sua composição é determinada conforme métodos padrão descritos na literatura (14), apresentando 5,4% de extrativos, 71,6% de holo-celulose, 20,1% de lignina e 3,3% de cinzas.

O bagaço lavado é submetido a uma pré-hidrólise para remover seletivamente as hemiceluloses, visto que elas são compostas principalmente de pentoses (xilose e arabinose), cuja separação da glicose formada na hidrólise da celulose seria problemática. Esta pré-hidrólise é feita a 30 °C, com ácido clorídrico 31% com um volume igual a dez vezes a massa do bagaço, sob agitação mecânica vigorosa durante dez minutos (15). No final da reação, adiciona-se água gelada de modo a duplicar o volume, filtrando-se a seguir sob vácuo. Lava-se o bagaço filtrado com 1 l de água para cada 10 g de bagaço. Após secagem em estufa a 105 °C, o bagaço é macerado em um almofariz de modo a passar por uma peneira com malha de 0,5 mm, ficando assim preparado para a reação da hidrólise, sendo agora composto de 68,4% de celulose e 28,7% de lignina.

2.2. Hidrólise do bagaço pré-hidrolisado

A hidrólise do bagaço pré-hidrolisado é efetuada em um reator de PVC

com 65 ml de capacidade, o qual é agitado com uma frequência de 2 Hz em um banho de água termostatizado. Para isso 3 g do bagaço e a quantidade indicada de catalisador são pesadas no próprio reator. O ácido clorídrico (30 ml) é rapidamente adicionado pela esfera da válvula, que é imediatamente fechada. O reator é colocado, sob agitação, no banho termostatizado por um tempo determinado, conforme mostrado na Tabela 1. No final da reação, o reator é mergulhado em água gelada por dez minutos para reduzir a pressão interna. Após lenta abertura da válvula, a mistura reacional é virada sob água gelada (50 ml), filtrada sob vácuo e o resíduo lavado com água destilada, até que o filtrado complete 250 ml em um balão volumétrico. O resíduo é lavado com mais 1,5 l de água e seco em estufa a 105 °C, sendo que sua massa subtraída do valor inicial (3 g) fornece o rendimento da hidrólise do bagaço pré-hidrolisado.

2.3. Análise de açúcares redutores

Duas alíquotas de 50 ml cada são retiradas do filtrado. Uma é neutralizada com hidróxido de sódio e diluída a 100 ml. A outra é submetida à reação de pós-hidrólise, que consiste em manter a alíquota a 100 °C por seis horas em um balão de 100 ml, provido de um condensador de refluxo. A pós-hidrólise tem por objetivo converter as glicosanas formadas na hidrólise a monossacarídeos. No final é igualmente neutralizada com hidróxido de sódio e diluída a 100 ml.

Os rendimentos em açúcares são obtidos pelo método volumétrico geral de Lane-Eynon, utilizando a modificação Soxhlet da solução de Fehling (16). São preparadas duas soluções aquosas de 500 ml; a primeira consiste de 34,639 g de sulfato de cobre penta-hidratado e a segunda consiste de 173 g de tartarato duplo de sódio e potássio tetra-hidratado (sal de Rochelle) e 50 g de hidróxido de sódio.

Pipeta-se uma alíquota de 5 ml de cada solução e 5 ml da amostra. O excesso dos reagentes é titulado com uma solução padrão de D-glicose, até faltar 0,5 a 1,0 ml para o ponto de viragem. Mantendo o sistema em ebulição, a solução azul perde sua coloração formando um precipitado vermelho tijolo. Neste ponto, adiciona-se duas gotas de indicador (azul de metileno) e prossegue-se a titulação de modo que o tempo de ebulição não ultrapasse 3 minutos.

A concentração de açúcar redutor na amostra é calculada pela diferença entre o volume da solução padrão de glicose gasto na titulação com amostra e na titulação sem amostra.

2.4. Preparação do ácido clorídrico superconcentrado

O ácido clorídrico superconcentrado 44% foi preparado borbulhando-se

cloreto de hidrogênio em ácido clorídrico concentrado (comercial) (37%), sob agitação por 20 minutos, resfriado a -40 °C com gelo seco e etanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os rendimentos da hidrólise e de açúcares redutores obtidos em função da concentração do ácido, do catalisador, do tempo e da temperatura de reação, são apresentados na Tabela 1.

A hidrólise com ácido clorídrico comercial (37%) a 50 °C, é insatisfatória, apresentando rendimento em hidrolisado de 38,5%, com 30 minutos de reação. Portanto, o rendimento em açúcares redutores é apenas a metade do valor conseguido em outras condições.

Com o ácido superconcentrado (44%) a reação atinge um bom rendimento de hidrólise, com 20 minutos a 50 °C. Prolongando o tempo para 30 minutos, observa-se uma dissolução parcial da lignina, visto que o rendimento da hidrólise é maior que 68,4%. Embora o rendimento em açúcares redutores seja muito bom, a lignina dissolvida dificultará a fermentação deste hidrolisado.

A presença de cloreto de lítio na proporção de 16 mmol/g bagaço pré-hidrolisado, permite atingir bons rendimentos de hidrólise com o ácido clorídrico comercial (37%). O rendimento máximo em açúcares, obtido com o tempo de 20 minutos, é igual ao obtido com ácido superconcentrado em 30 minutos. O aumento de tempo para 30 minutos leva a uma diminuição no rendimento de açúcares, atribuído a reações de decomposição dos mesmos. Com o abaixamento da temperatura para 40 °C, o sistema 16 mmol de cloreto de lítio por grama de bagaço e ácido clorídrico 37%, fornece ainda bons rendimentos de hidrólise. Por outro lado, precisa-se da etapa de pós-hidrólise para obter um bom rendimento de açúcares redutores após 20 minutos de reação. Com 30 minutos de reação, observa-se uma pequena decomposição dos açúcares pela diminuição no rendimento dos mesmos. A diminuição da quantidade de cloreto de lítio, reduz também o rendimento da hidrólise e consequentemente traz perdas no rendimento em açúcares redutores.

O cloreto de zinco na proporção de 8 mmol/g bagaço pré-hidrolisado, apresenta boa atividade catalítica, possibilitando rendimentos elevados tanto na hidrólise como em açúcares redutores, usando ácido comercial (37%) a 50 °C. Os rendimentos da hidrólise demonstram ser este catalisador mais suave, formando, inicialmente, glicosanas que precisam ser hidrolisadas. Após esta etapa observa-se excelentes rendimentos em açúcares, sendo obtido o valor mais alto dentre todas as reações apresentadas, com 30 minutos de reação. Não observa-se decomposição dos açúcares na presença deste catalisador. Porém, o uso de cloreto de zinco tem restrições quan-

Tabela 1. Rendimento da hidrólise em função da concentração do ácido, do catalisador, do tempo e da temperatura de reação.

	HCl - 37%			HCl - 44%			HCl - 37% LiCl 16 mmol/g bagaço pré-hidrolisado						HCl - 37% ZnCl ₂ 8 mmol/g bagaço pré-hidrolis.			
	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
T (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
t (min.)	10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30	30
hidrólise (%)	28,6	36,2	38,5	43,5	66,2	70,6	69,4	66,7	67,6	59,5	67,1	68,1	59,5	62,0	65,5	65,5
açúcar redutor (mg/g bagaço pré-hidro- lisado) hidrólise	163,5	251,8	307,4	237,5	511,1	577,2	429,7	575,1	438,2	253,2	459,3	492,6	432,9	508,3	548,5	548,5
açúcar redutor pós-hidrólise	259,3	296,3	322,2	315,2	571,2	619,3	607,4	612,2	586,2	422,3	592,6	577,7	571,0	602,4	649,4	649,4

do os açúcares são destinados para fermentação, pois o íon zinco é venenoso para a levedura. Seu uso seria indicado para obtenção de açúcar cristalizado.

O cloreto férrico apresentou atividade catalítica insuficiente para efetuar a hidrólise completa da celulose com ácido clorídrico comercial (37%), mesmo a 50 °C durante 30 minutos.

4. CONCLUSÕES

A hidrólise com ácido clorídrico comercial (37%) apresentou rendimentos insatisfatórios tanto em hidrolisado quanto em açúcares redutores. Com ácido clorídrico superconcentrado (44%) obtém-se bom rendimento em hidrolisado e açúcares redutores, com 20 minutos a 50 °C, porém, precisa-se da pós-hidrólise e as condições operacionais são mais complexas.

A utilização de cloreto de lítio e ácido clorídrico comercial, permite obter, em 20 minutos a 50 °C sem pós-hidrólise, rendimento em açúcares redutores igual ao obtido com ácido clorídrico superconcentrado com pós-hidrólise. Esses dados destacam a alta eficiência do catalisador. Para ambos os sistemas não é recomendado o tempo de 30 minutos, visto que ocorrem, no primeiro caso, degradação parcial da lignina e no segundo decomposição dos açúcares. O hidrolisado obtido com cloreto de lítio a 40 °C requer a pós-hidrólise que é uma etapa demorada com maior consumo energético e, portanto, não desejável.

Embora tenhamos obtido, na presença de cloreto de zinco com 30 minutos a 50 °C, o maior rendimento em açúcares redutores, este catalisador não é eficiente na hidrólise total das glicosanas, necessitando da etapa de pós-hidrólise. Além disso, o zinco é venenoso para as leveduras em posteriores fermentações.

Concluimos que as melhores condições encontradas são: ácido clorídrico comercial (37%), 16 mmol de cloreto de lítio por grama de bagaço pré-hidrolisado, durante 20 minutos a 50 °C, pelo qual obtém-se 575 mg de açúcar por grama de bagaço sem a pós-hidrólise.

O efeito catalítico do cloreto de lítio pode ser explicado pelo seu poder de reduzir a cristalinidade da celulose através de sua coordenação aos grupos hidroxílicos, clivando as pontes de hidrogênio entre as cadeias poliméricas e inchando a estrutura fibrilar. Esta celulose parcialmente decristalinizada é mais suscetível à hidrólise, podendo então ser usado o ácido clorídrico comercial (37%).

Iniciamos estudos para a separação dos açúcares, do ácido e do catalisador com membranas de politetrafluoretileno para promover a reciclagem dos últimos e tornar o processo economicamente viável.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FINEP. UFS agradece ao CNPq pela bolsa de pesquisa e HCD à UFRN pelo afastamento concedido e pela bolsa CAPES-PICD. Os autores agradecem a André R. Cotrim pela ajuda prestada na redação do texto e ao Prof. Dr. Irving S. Goldstein, North Carolina State University, EUA, pelos incentivos para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CORONADO, José. Bagaço aquece a indústria. Química e Derivados, São Paulo, 190: 44-56, jun. 1982.
- (2) SCHUCHARDT, Ulf et alii. Aproveitamento de bagaço de cana num processo de liquefação direta. Spectrum 2(5): 8-11, jan/fev. 1982.
- (3) GOLDSTEIN, Irving S. Biomass Availability and Utility for Chemicals. In: Organic Chemicals from Biomass. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc., 1981. p. 1-7.
- (4) CHOU, Tse-Chuan & Chang, Kuen-Tian. Gasification of Bagasse in the Presence of a Pilot Flame in a Modified Fluidized Bed. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20(1): 161-165, 1981.
- (5) SCHUCHARDT, Ulf & Pereira Matos, Francisco de Assis. Liquefaction of sugar cane bagasse with formate and water. Fuel, 61(2): 106-110, fev. 1982.
- (6) DETROIT, Robert W. Bioconversion of Agricultural Biomass to Organic Chemicals. In: Organic Chemicals from Biomass. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc., 1981, p. 19-43.
- (7) GOHEEN, David W. Chemicals from Lignin. In: Organic Chemicals from Biomass. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc., 1981, p. 143-161.
- (8) TANGNU, S.K. Process Development for Ethanol Production Based on Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Biomass. Process Biochemistry 17(3):36-49, mai/jun. 1982.
- (9) GOLDSTEIN, Irving S. Chemicals from Cellulose. In: Organic Chemicals from Biomass. Boca Raton, Florida, CRC Press Inc. 1981. p.101-124.
- (10) FENGEL, D. & Wegener, G. Hydrolysis of Polysaccharides with Tri-fluoroacetic acid and its Applications to Rapid Wood and Pulp Analysis. In: Hydrolysis of Cellulose: Mechanism of Enzymatic and Acid Catalysis. Advances in Chemistry Series n° 181. Washington, D.C., American Chemical Society, 1979. p. 145-158.
- (11) SADDLER, J.N. & Mes-Hartree, M. Direct Conversion of Cellulose to Ethanol: Processing Aspects. Biotechnology and Chemistry Department, Forintek Canada Corporation, Ottawa, Canada, manuscrito fornecido pelos autores.

- (12) BERGIUS, Friedrich. Conversion of Wood to Carbohydrates and Problems in the Industrial Use of Concentrated Hydrochloric Acid. Industrial and Engineering Chemistry, 29(3): 247-263, mar. 1937.
- (13) SCHUCHARDT, Ulf. Conversão direta de biomassa em combustíveis líquidos e produtos químicos. In: 7º Relatório Científico, Campinas, Convênio FINEP B-44-82-0077.00, 1983. p.24-
- (14) KNAPP, S.B. et alii. Sugar cane bagasse as a fibrous papermaking material I. Chemical Composition of Hawaiian Bagasse. Tappi 40(8): 595-597, 1957.
- (15) SCARINGELLT, F.P. et alii. Strong Acid Prehydrolysis of Sweetgum Wood at Moderate Temperatures. In: 178th National Meeting American Chemical Society, Washington, D.C., Sept. 10.14, 1979. Proceedings National Technical Information Service, Springfield, VA 22161, 1980. PB80-108640.
- (16) HORWITZ, W. et alii. Official Methods of Analysis. 11ª Edição. Washington, D.C. Association of Official Analytical Chemists, 1970, 1015 p.

REAÇÕES DO TIPO FRIEDEL-CRAFTS COM ÁCIDOS HALOGENADOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS. III. ATIVIDADE CATALÍTICA DE CLORETOS DE METAIS DOS GRUPOS II, III, IV, V E VIII NA REAÇÃO ENTRE O ÁCIDO TRICLOROACÉTICO E O BENZENO.

Adelina Costa Neto¹
Rosane A.S. San Gil²

RESUMO- A atividade catalítica de cloretos metálicos: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5$, TiCl_4 e ZnCl_2 (este inativo) na reação de Friedel-Crafts entre o ácido tricloroacético e o benzeno foi verificada em condições de 4 horas de refluxo, tendo-se obtido produtos de alquilação em todos os casos, com exceção do ZnCl_2 . AlCl_3 e TiCl_4 apresentaram características de seletividade na formação de produto: ácido 9-fluoreno carboxílico (alquilação seguida de ciclodesidrogenação) e trifenil metanol, respectivamente. Os dois principais produtos da reação catalisada por FeCl_3 foram o ácido trifenil acético e o ácido 9-fenil 9-fluoreno carboxílico, e na reação catalisada pelo SbCl_5 , a benzofenona e o trifenil metanol.

ABSTRACT- The catalytic activity of metal chlorides: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5$, TiCl_4 and ZnCl_2 (this inactive) in Friedel-Crafts reaction between trichloroacetic acid and benzene was tested under mixture reflux conditions for 4 hours, having alkylation products been obtained in all cases, except with ZnCl_2 . AlCl_3 and TiCl_4 presented selectivity characteristics in product formation: 9-fluorene carboxylic acid (alkylation followed by dehydrogenation) and triphenyl methanol as principal products, respectively. In the reaction catalysed by FeCl_3 two main products were obtained: triphenyl acetic acid and 9-phenyl 9-fluorene carboxylic acid, while with SbCl_5 as catalyst the main products were benzophenone and triphenylmethanol.

1- Químico Industrial, IQ-UFRJ, Professor Adjunto, DSc.

2- Químico Licenciado, IQ-UFRJ, Doutorando, MSc.

1. INTRODUÇÃO

Na reação catalisada por ácidos de Lewis entre o ácido tricloroacético e o benzeno competem a substituição (alquilação de Friedel-Crafts) e a ciclodesidrogenação (reação de Scholl); no primeiro caso forma-se o ácido trifenil acético, no segundo o ácido 9-fluoreno carboxílico.

A reação de Scholl apresenta potencialidade como rota de síntese de estruturas com os chamados "anéis condensados", algumas das quais se constituem parte fundamental de compostos usados na indústria farmacêutica. Burtner e colaboradores (1,2) observaram, após experimentarem 39 compostos derivados de ácidos arilacéticos como antiespasmódicos, que o melhor desempenho terapêutico foi apresentado pelo -dietil amino 9-fluoreno carboxilato de etila, obtido a partir do ácido 9-fluoreno carboxílico por uma simples reação de esterificação.

O ácido 9-fluoreno carboxílico pode ser preparado por metilação do fluoreno com KOH (3), Na/THF (4) ou fenil lítio(5), seguida de carbonilação com CO_2 sólido, ou, mais recentemente, por reação do fluoreno com mistura carbonato de dietila/ NaH (6).

A síntese do ácido 9-fluoreno carboxílico a partir do benzeno e do ácido tricloroacético situa este produto na área da alcoolquímica. Estudos preliminares desta reação indicaram que pode haver um controle do rendimento no produto de interesse pela variação do tempo de reação e da quantidade de catalisador empregada (7). Resultados obtidos com emprego de catalisadores do tipo ácido de Brønsted (ácido sulfúrico 98%, ácido clorídrico 37% e ácido fosfórico 85%) mostraram que estes catalisadores são inativos para a reação (8).

Este trabalho relata os resultados obtidos para a reação em estudo com emprego de cloretos de metais pertencentes a diferentes grupos na tabela periódica. Procurou-se avaliar as atividades e seletividades dos ácidos de Lewis testados para formação de produtos de alquilação e de ciclodesidrogenação.

2. PROCEDIMENTO

O ácido tricloro acético e os catalisadores foram utilizados como recebidos. O benzeno foi tratado segundo Vogel (9) para eliminar tiofeno, seco sobre sódio, e bidestilado.

As especificações dos reagentes empregados estão sumarizadas na TABELA I.

A manipulação dos reagentes foi efetuada em "glove bag" a fim de se manterem condições anidras. A aparelhagem está esquematizada na FIGURA I.

TABELA I - REAGENTES EMPREGADOS

SUBSTÂNCIA	PROCEDÊNCIA	ESPECIFICAÇÃO
Ácido Tricloro Acético	MERCK	99,5%
Benzeno	MERCK	tratado, 2ª dest.
Tricloreto de Alumínio	MERCK	97%
Tricloreto de Ferro	MERCK	99%
Tetracloreto de Titânio	RIEDEL	99%
Pentacloreto de Antimônio	MERCK	99%
Dicloreto de Zinco	MERCK	98%

A adição dos reagentes foi efetuada através da saída lateral do balão e foi precedida da purga da aparelhagem com ar comprimido seco ou nitrogênio seco. O fluxo de ar seco foi mantido entre cada operação de adi-

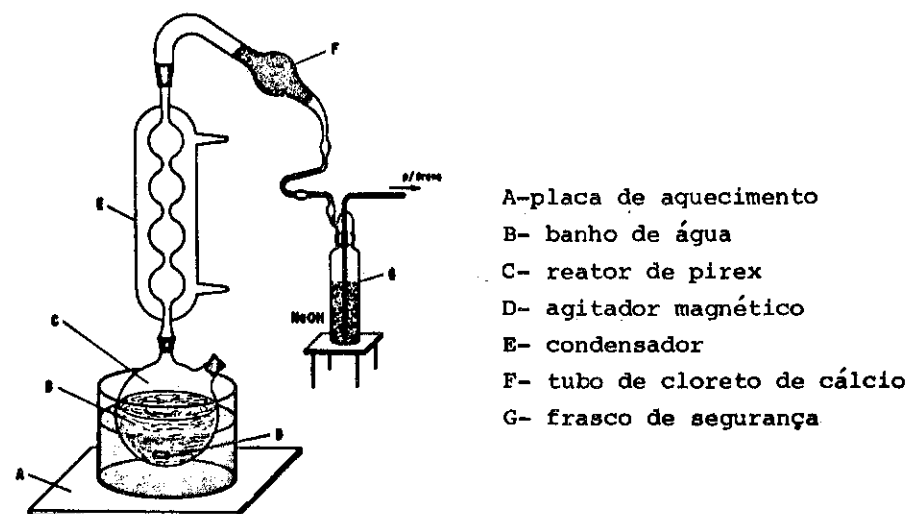


FIGURA I- ESQUEMA DO REATOR EMPREGADO

ção e retirado antes do início do aquecimento. O procedimento seguido para a mistura dos reagentes foi a solubilização do ácido tricloroacético em parte do benzeno, seguida da adição do catalisador e do benzeno restante. O aquecimento foi efetuado em banho-maria, com agitação magnética, mantendo-se constante refluxo do hidrocarboneto. Ao final da reação a mistura reacional foi resfriada em banho de gelo até alcançar a temperatura ambiente, e tratada com HCl conc., água e éter. Após separação das fases aquosa e orgânica, a fase benzênica foi lavada com porções de água destilada até completa neutralização, e o produto bruto obtido por destilação do solvente em evaporador rotatório. Posterior reação com diazometano converteu os ácidos obtidos nos respectivos ésteres metílicos, que foram analisados por cromatografia com fase gasosa.

3. RESULTADOS

Os cromatogramas dos produtos da reação entre o ácido tricloroacético e o benzeno em presença dos diferentes catalisadores estão mostrados na FIGURA II. Os rendimentos brutos destas reações estão na TABELA II.

As estruturas dos compostos assinalados foram determinadas a partir dos seus espectros de massa, obtidos por acoplamento CG-EM, e estão listados na TABELA III.

4. DISCUSSÃO

As reações de Friedel-Crafts ocorrem na presença de um complexo reagente alquilante-catalisador, que interage com o substrato doador de elétrons. Para mostrar atividade como catalisador de Friedel-Crafts, o haleto metálico deve ter algum caráter covalente, para que possa formar o complexo com o reagente alquilante, o que causa o enfraquecimento ou mesmo a quebra da ligação carbono-halogênio e torna o agente alquilante mais eletrofílico, e portanto mais efetivo no ataque ao anel aromático (10).

A reação do complexo eletrofílico com o substrato aromático resulta na formação de um complexo π seguida da formação de um complexo σ . A etapa determinante da velocidade da reação seria a formação do complexo σ (11).

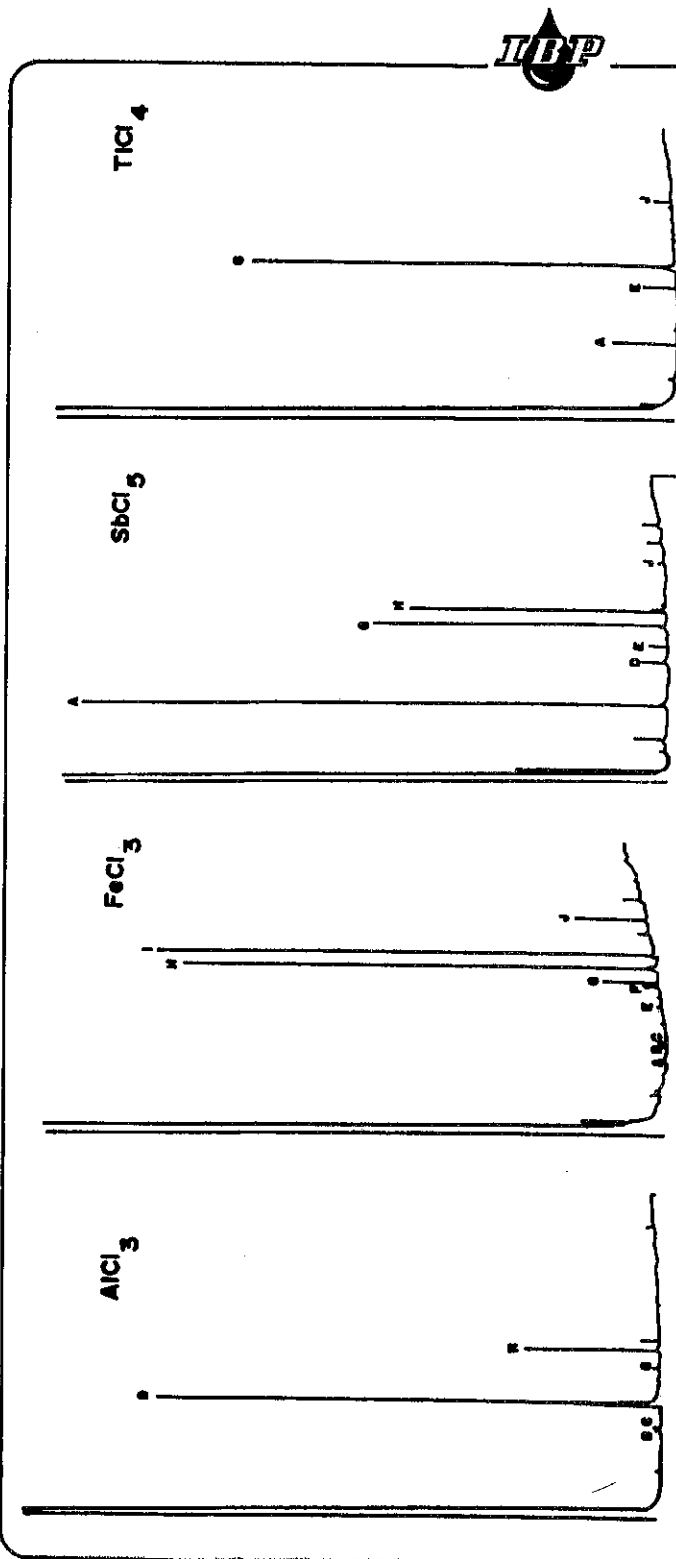


FIGURA II- Cromatogramas dos Produtos das Reações, após Esterificação.

A. benzofenona; B. 9-fluorenona; C. ácido difenil acético; D. ácido 9-fluoreno carboxílico; E. 9-H 9-fenil fluoreno; F. trifenil metano; G. trifenil metanol; H. ácido trifenil acético; I. ácido 9-fenil 9-fluoreno carboxílico; J. 9,9-difenil fluoreno

Condições de Análise: cromatógrafo HP 5790

registrador ECB - RB201

coluna: HP 19091-60312(OV-1) d.i.: 0,2mm comprimento: 12m

gás carreador: H₂ 2ml/min.

volume de amostra: 1 µl

injeção "splitless" 30 seg.

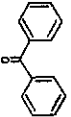
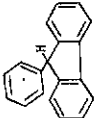
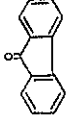
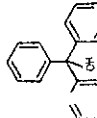
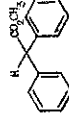
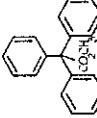
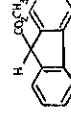
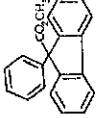
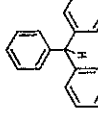
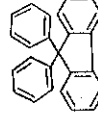
programação: Ti=110sC T_f= 280sC 6s/min.

TABELA II- RENDIMENTOS OBTIDOS COM OS DIFERENTES CATALISADORES

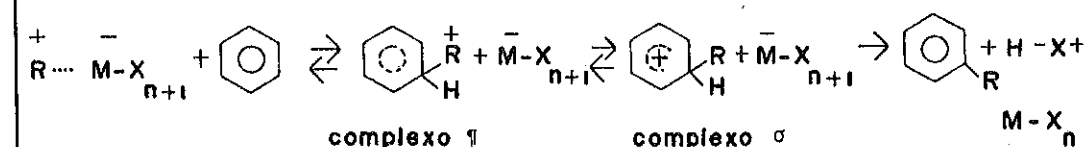
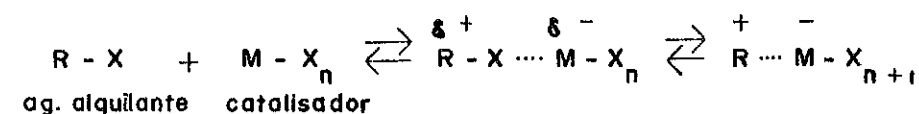
CATALISADOR	RENDIMENTO BRUTO(%)	DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS* RELATIVA (a) E ABSOLUTA (b)									
		A	D	E	F	G	H	I	J	OUTROS	
AlCl ₃	98	a	-	85,9	-	-	1,9	9,2	0,3	-	2,8
		b	-	84,2	-	-	1,9	9,0	0,3	-	2,7
FeCl ₃	10	a	-	-	-	2,8	3,8	38,7	37,6	7,3	9,8
		b	-	-	-	0,3	0,4	3,9	3,8	0,7	1,0
SbCl ₅	4	a	46,6	2,1	1,7	-	23,2	20,6	-	0,4	5,4
		b	1,9	0,1	0,1	-	0,9	0,8	-	-	0,2
TiCl ₄	1	a	8,6	-	-	2,1	79,2	0,4	0,5	4,6	4,6
		b	0,1	-	-	-	0,8	-	-	0,1	0,1
ZnCl ₂	0	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		b	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*A: benzofenona; D: ácido 9-fluorenocarboxílico; E: trifenil metano; F: 9-fenil fluoreno; G: trifenil metanol; H: ácido trifenil acético; I: ácido 9-fenil 9-fluoreno carboxílico; J: 9,9-difenil fluoreno.

TABELA III- ANÁLISE DOS ESPECTROS DE MASSA* DOS PRODUTOS DA REAÇÃO ENTRE O ÁCIDO TRICLOROACÉTICO E O BENZENO EM PRESENÇA DE ÁCIDOS DE LEWIS

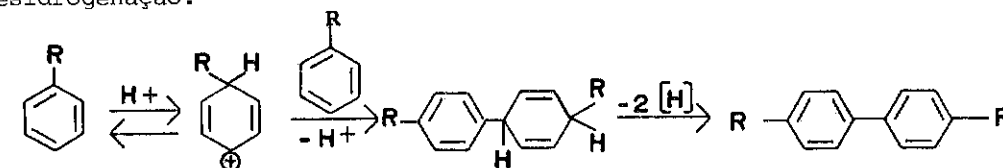
COMPOSTO	FRAGMENTAÇÃO		ESTRUTURA POSSÍVEL	CONFIRMAÇÃO	COMPOSTO	FRAGMENTAÇÃO		ESTRUTURA POSSÍVEL	CONFIRMAÇÃO
	m/e	A.R. (%)				m/e	A.R. (%)		
A	182	45,0		co-injeção	F	242	100,0		co-injeção
	105	100,0				241	55,0		
	77	60,0				165	30,0		
B	180	100,0		co-injeção	G	260	15,0		co-injeção
	152	50,0				183	55,0		
	76	35,0				105	100,0		
						77	65,0		
C	226	15,0		co-injeção	H	302			co-injeção
	167	100,0				243	100,0		
	166	13,0				165	55,0		
	165	35,0							
D	224	35,0		co-injeção	I	300	15,0		-
	165	100,0				241	100,0		
E	244	90,0		co-injeção	J	318	100,0		comparação com EM da literatura
	243	30,0				241	45,0		
	167	80,0							
	165	100,0				239	40,0		
	152	30,0							

(*) INSTRUMENTO: HP 5987A CG-EM
Energia do feixe iônico: 70 ev



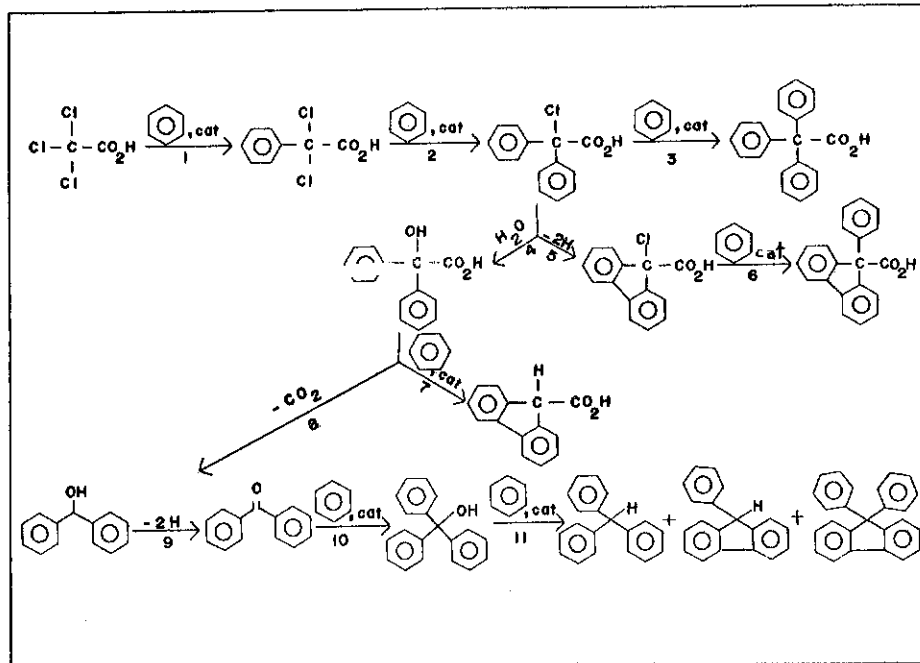
As desidrogenações com formação de ligação arila-arila também ocorrem em presença de ácidos de Lewis (reação de Scholl), porém as condições necessárias para que elas se passem são, de um modo geral, mais drásticas do que nas reações de alquilação de Friedel-Crafts (12).

O mecanismo aceito para a reação de Scholl envolve a substituição eletrofílica do anel aromático pelo seu ácido conjugado, que é a etapa determinante da velocidade da reação, seguida da substituição eletrofílica e da desidrogenação.



Em princípio, catalisadores muito ativos favorecem a formação de produtos de ciclodesidrogenação, enquanto catalisadores moderadamente ativos levariam à obtenção de produtos de substituição.

O produto esperado para a reação em estudo seria o ácido trifenilacético. Entretanto, Delacre (13) ao efetuar a reação em presença do $AlCl_3$ isolou como único produto o ácido 9-fluoreno carboxílico. A natureza dos produtos obtidos para a reação entre o ácido tricloroacético e o benzeno em presença de $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ e $TiCl_4$ mostra que não competem apenas a substituição e a ciclodesidrogenação, mas também reações de oxidação, descarboxilação e adição à carbonila, entre outras. Uma proposta do esquema geral do processo está mostrado no QUADRO I.



QUADRO I- ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO

As reações 1, 2 e 3 são alquilações de Friedel-Crafts. A reação 3 foi estudada por Blitz, que encontrou como produto principal o ácido trifenil acético. A reação 4 é provável, na medida em que o último cloro é o mais reativo (o íon carbênio formado pode ser estabilizado pelos dois grupos aromáticos vizinhos) e as condições de reação não são absolutamente anidras. As reações 5 e 6 envolvem uma ciclização do tipo Scholl seguida da alquilação normal de Friedel-Crafts. A reação 7 é conhecida da literatura e é um método de síntese eficiente para o ácido 9-fluoreno carboxílico (14). A reação 8 deve ocorrer devido às condições de refluxo. Catalisadores de Friedel-Crafts podem atuar como agentes de oxidação, promovendo a reação 9. FeCl_3 , por exemplo, é empregado como catalisador em reações de polimerização catiônica oxidativa (15). A reação 10 é conhecida na literatura (16) (17) (18) e é usada na síntese do DDT a partir do cloral. A reação 11 é discutida detalhadamente por Ohta (19); o mecanismo proposto envolve intermediários do tipo dicátions, presentes também na desidratação de álcoois (20).

A representação gráfica dos rendimentos relativos nos principais pro-

duetos obtidos nas reações supra citadas, em função do catalisador (FIGURA III) permite uma avaliação da atividade catalítica desses ácidos de Lewis, muito embora o curso das reações que em cada caso apresenta uma diversidade de produtos, não permita uma comparação quantitativa dessa atividade.

A ordem de reatividade para a reação em pauta foi, por estas razões, apresentada levando-se em conta o rendimento bruto de cada uma delas: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4$.

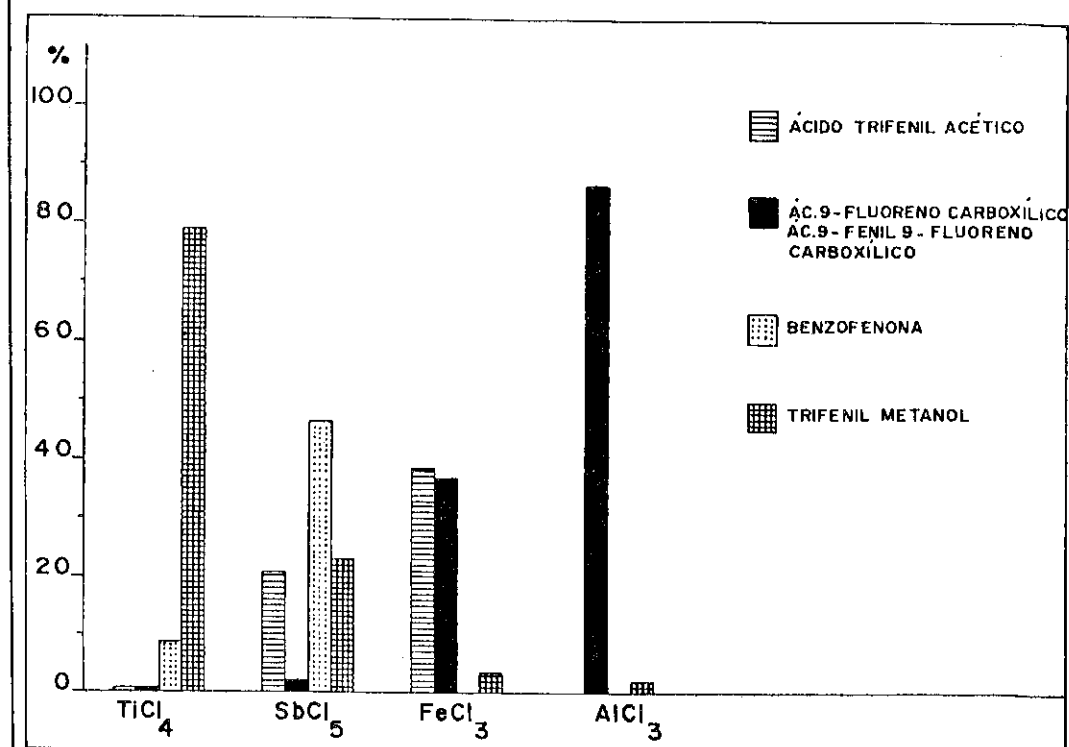


FIGURA III- DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS EM FUNÇÃO DO CATALISADOR

O AlCl_3 e o TiCl_4 foram os catalisadores que apresentaram maior seletividade para ciclodesidrogenação e alquilação da cetona, respectivamente. Na medida em que o trifenilmetanol é produto obtido a partir da benzofenona, o TiCl_4 (79% trifenil metanol e 9% de benzofenona) parece ser um catalisador mais ativo do que SbCl_5 (23% de trifenilmetanol e 47% de benzofenona) para esta reação de alquilação.

Calloway (21), Price (22) e Segi (23) sugeriram que a ordem de ativi-

dade de catalisadores de Friedel-Crafts para reações de alquilação seria: AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 . Olah (24) classifica o AlCl_3 como muito ativo, SbCl_5 e FeCl_3 como moderadamente ativos, TiCl_4 como fraco e ZnCl_2 como inativo. Por outro lado, Scholl sintetizou a flavantrona por condensação da 2-amino antraquinona em presença de AlCl_3 , TiCl_4 ou SbCl_5 em nitrobenzeno, o que tornaria o TiCl_4 e o SbCl_5 promotores potenciais de ciclodesidrogenação. De Haan e colaboradores (25) fizeram um estudo cinético cuidadoso da reação de benzilação com cloreto de benzila e encontraram que a reação é de 1ª ordem para o SbCl_5 e de 2ª ordem para o TiCl_4 , ou seja, as estruturas dos íons-pares dos dois catalisadores numa reação típica de alquilação seriam: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+ \text{SbCl}_6^-$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+ \text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$, respectivamente. Chan (26) efetuou a alquilação de aldeídos e cetonas em presença de catalisadores do tipo ácido de Lewis, com emprego de proporções molares agente alquilante:catalisador 2:1, e observou a seguinte ordem de atividade: TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 , AlCl_3 .

Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os observados por Olah (24) ao efetuar o estudo da benzilação de benzeno em presença de catalisadores de Lewis, com os de De Haan (25), já que a razão molar 1:1,5 agente alquilante:catalisador empregado não favorece a formação efetiva do complexo, e por conseguinte as reações de alquilação esperadas, e também com os de Chan (26), se considerarmos além da alquilação do anel aromático, a alquilação da benzofenona.

5. CONCLUSÃO

Na reação de Friedel-Crafts entre o ácido tricloroacético e o benzeno em presença de catalisadores do tipo ácido de Lewis, competem a reação de alquilação do anel aromático, a reação de ciclodesidrogenação e a alquilação de produtos carbonilados intermediários. Cloreto de alumínio e cloreto de ferro fornecem principalmente produtos de alquilação e ciclodesidrogenação, enquanto cloreto de antimônio e cloreto de titânio favorecem a alquilação do grupo carbonila. O cloreto de zinco se mostrou inativo. Dentre os catalisadores testados, os mais seletivos foram o AlCl_3 , para formação do ácido 9-fluorenocarboxílico, e o TiCl_4 , para formação do trifenil metanol. Os rendimentos absolutos obtidos para ambas as reações, entretanto, descartam a possibilidade de se usar a reação como método de síntese do trifenil metanol.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BURTNER, R.R. & Lehmann, G. Heterocyclic local anesthetics. Carbazole dibenzofuran and dibenzothiophene derivatives. J. Am. Chem. Soc. **62**, 527-32, 1940.
- (2) BURTNER, R.R. & Cusic, J.W. Antispasmodics. I. Basic esters of some Arylacetic Acids. J. Am. Chem. Soc. **65**, 262-67, 1943.
- (3) MORTON, A.A. et alii. Potassium hydroxide as a metalating agent. Fluorene. J. Am. Chem. Soc. **76**, 4556-57, 1954.
- (4) NORMANT, H. & Angelo, B. Sodation en milieu tétrahydrofuranne par le sodium en présence de naphtalène. Bull. Soc. Chim. France (2), 354-59 1960.
- (5) BAVIN, P.M.G. Characterization of alkyl halides. Anal. Chem. **32** (4) 554-556, 1960.
- (6) ORTH, W. et alii. Fluorene-9-Carboxylic Acid. Ger. Offen. D.E. 3,243,981 (cl. C07 C 61/39) 30 May 1984 (in C.A. **101**: 191402u).
- (7) PEREIRA, S.M. Reações com catalisadores do tipo Friedel-Crafts. Reação do ácido tricloroacético com benzeno em presença do cloreto de alumínio anidro. Tese de Mestrado. Univ. Fed. Rio de Janeiro, Inst. Quím. Dep. Quím. Org., 1982.
- (8) COSTA NETO, A & SAN GIL, R.A.S. Reações do tipo Friedel-Crafts com ácidos halogenados e hidrocarbonetos aromáticos. II. Reação entre o ácido tricloroacético e o benzeno em presença de ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted. Ciência e Cultura (Supl.) **36**(7), 493, 1984.
- (9) VOGEL, A.I. Química Orgânica. Análise Orgânica Qualitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1981, v.1.
- (10) GOULD, E.S. Mechanism and structure in organic chemistry. New York, Holt Rinehart and Winston Inc., 1959, p.448.
- (11) NAKANE, R. Mechanistic Aspects of Friedel-Crafts Reactions. Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi. **36** (6), 440-53 (1978)

- (12) OLAH, G.A. Friedel-Crafts and Related Reactions. New York, Interscience Publishers, 1964, v.II, Part 2, p.979-97.
- (13) DELACRE, M. Sur Une Méthode de Synthèse d'Hydrocarbures Polycycliques Bull.Soc.Chim.Fr.Mem. 27(3), 875-82, 1902
- (14) ARNOLD, R.T. et alii. The rearrangement of allyl 9-fluorene-carboxylate. J.Am.Chem.Soc. 71, 2439-40, 1949
- (15) OLAH, G.A. Friedel-Crafts and related reactions. New York, Interscience Publishers, 1964, v.IV, p.119
- (16) OLAH, G.A. Friedel-Crafts and related reactions. New York, Interscience Publishers, 1964, v.II, Part. I, p.599.
- (17) ROBERTS, R.M. et alii. A Novel Friedel-Crafts reaction of hindered ketones. J.Org.Chem. 49(17), 3180-83, 1984.
- (18) EL-KHAWAGA, A.M. & Roberts, R.M. Friedel-Crafts reactions of tetramethylphenyl ketones with tetramethylbenzenes. J.Org.Chem. 49(20), 3832-34, 1984.
- (19) OHYA, T. et alii. Reaction of triphenylmethyl cation in trifluoromethanesulfonic acid. Reaction of carbocations. Tetrahedron Lett. 24(1), 71-4, 1983.
- (20) CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo, Editora Univ.São Paulo, 1981, p. 197.
- (21) CALLOWAY, N.O. The Friedel-Crafts Syntheses. Chem.Rev. 17, 327-92, 1935.
- (22) PRICE, C.C. Organic Reactions, New York, John Wiley & Sons Inc., 1946, v.3, p.1.
- (23) SEGI, M. et alii. Comparison of Lewis acids as catalyst for the alkylation of benzene with s-butyl chloride. Bull.Chem.Soc.Jpn. 53, 1465-66, 1980.

- (24) OLAH, G.A. et alii. Aromatic substitution. XXX. Friedel-Crafts benzylation of benzene and toluene with benzyl and substituted benzyl halides. J.Am.Chem.Soc. 94(21), 7448-61, 1972.
- (25) DE HAAN, F.P. et alii. Electrophilic Aromatic Substitution. 8. A kinetic study of the Friedel-Crafts benzylation reaction in nitromethane, nitrobenzene and sulfolane. Substituent effects in Friedel-Crafts benzylation. J.Am.Chem.Soc. 106, 7038-46, 1984.
- (26) CHAN, T.H. et alii. α -ter-butylation of aldehydes and ketones by the Friedel-Crafts alkylation of trimethylsilyl enol ethers. Tetrahedron Lett. 48, 4183-86, 1977.

REAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS COM ÁLCOOIS EM PRESENÇA DE CATALISADORES DO TIPO FRIEDEL-CRAFTS. IV. CLORETOS DE METAIS DOS GRUPOS II, III, IV, V E VIII COMO CATALISADORES NA ALQUILAÇÃO DE BENZENO E/OU TOLUENO COM ETANOL.

ADELINA COSTA NETO¹

ELIZABETH RODITI LACHTER²

RESUMO - O desempenho do FeCl_3 anidro e do SbCl_5 anidro como catalisadores na reação de alquilação do anel aromático por etanol e a comparação destes resultados com os obtidos em reações catalisadas por AlCl_3 anidro, ZnCl_2 anidro e TiCl_4 anidro indicam que a atividade desses catalisadores para a reação em pauta apresenta a seguinte ordem: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5$; TiCl_4 e ZnCl_2 foram considerados praticamente inativos. Nas reações catalisadas por SbCl_5 anidro e FeCl_3 anidro além do produto de alquilação (etilbenzeno) produtos clorados e derivados da bifenila formaram-se em menor proporção, e na reação catalisada por SbCl_5 anidro, o produto principal foi o cloro-benzeno. Nestas reações não se formaram os produtos polialquilados presentes nas reações catalisadas por AlCl_3 anidro. Na reação catalisada por ZnCl_2 anidro não houve formação de produtos alquilados e quando catalisada por TiCl_4 anidro o rendimento no produto alquilado foi considerado desprezível.

ABSTRACT - The performance of anhydrous FeCl_3 and anhydrous SbCl_5 as catalysts in the alkylation reaction of the aromatic ring, by ethanol, and the comparison of results with those from the reactions using anhydrous AlCl_3 , anhydrous ZnCl_2 and anhydrous TiCl_4 shows that the activity of the catalysts for the reaction decreases as follows: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5$; TiCl_4 and ZnCl_2 are practically inactive. On the reactions where anhydrous FeCl_3 was used, in addition to the alkylation product (ethyl-benzene), chlorinated products and derivatives of biphenyl were formed in smaller proportion, and in the reaction catalyzed by anhydrous SbCl_5 the principal product was chloro-benzene; polyalkylated products were not formed. These polyalkylated products were only formed in anhydrous AlCl_3 catalyzed reactions. In the reactions catalysed by anhydrous ZnCl_2 alkylated products were not formed and with anhydrous TiCl_4 the yield was negligible.

1. Químico Industrial, DSc., Instituto de Química/UFRJ, Prof. Adjunto

2. Engenheiro Químico, MSc., Instituto de Química/UFRJ, Prof. Auxiliar

As alquilações de Friedel-Crafts, reações de substituição eletrofílica aromática, são de difícil controle uma vez que, formado o produto monoalquilado, o anel aromático se torna mais nucleofílico produzindo produtos polialquilados. Além disto essas reações são acompanhadas de isomerização, desproporção e polimerização do produto. O halogeneto catalítico pode formar compostos de adição com o substrato aromático, com o reagente de alquilação e com o produto, e alguns destes adutos tomam parte na reação (1). Embora os reagentes mais usuais nestas reações sejam halogenetos de alquila, álcoois também podem servir como agentes de alquilação, embora não tenha sido feito até o momento um estudo comparativo da atividade de diferentes catalisadores face a um sistema hidrocarboneto e álcool de modo que se avaliem os parâmetros que predominantemente influenciam na reação (1,2).

Dentre os aspectos a serem considerados nas reações em pauta destacam-se o da polialquilação, isomerização e desproporção, dependentes da atividade catalítica do ácido de Lewis empregado. Dentro do critério estabelecido por Olah (3) na classificação da atividade dos catalisadores de Friedel-Crafts, tem-se desenvolvido um estudo para uma seleção de catalisadores que permita inferir parâmetros que determinam a formação de um ou outro produto nas reações do tipo Friedel-Crafts e consequentemente permitir um maior controle da reação.

Recentemente Olah (4) realizou um estudo comparativo da alquilação de tolueno e de anisol com halogenetos de alquila em presença de cloreto de alumínio anidro e de trifluoreto de boro anidro, e com álcoois como agentes alquilantes em presença de ácido hexafluorofosfórico 65% (H_6PF_6). A predominância do isômero *meta* na alquilação do tolueno indicou que a reação é termodinamicamente controlada. A reação com anisol forneceu produtos com isômeros *orto* e *para*. O autor concluiu que em reações controladas pela cinética tanto o anisol quanto o tolueno são diretores *orto* e *para*, não só em reações de alquilação, como também em outras reações de substituição eletrofílica aromática.

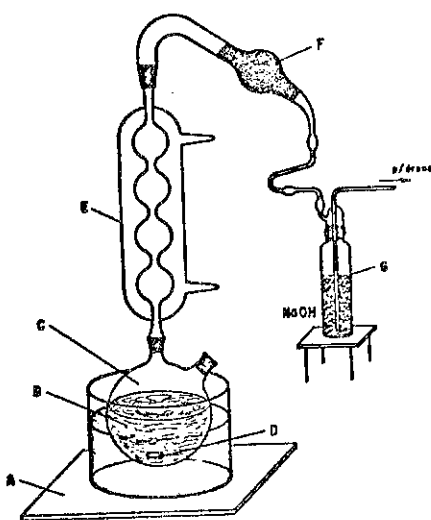
No estudo da reação de benzilação do benzeno e do tolueno uma vasta gama de catalisadores de Lewis foi experimentada, classificados por Olah (3) em muito ativos, moderadamente ativos, fracos e inativos.

Neste trabalho tomou-se como ponto de partida para a escolha dos catalisadores a serem inicialmente experimentados, a classificação de Olah

(3). Desta forma foram experimentados na reação de hidrocarbonetos aromáticos com álcoois cloreto de alumínio anidro (Grupo III, muito ativo), pentacloreto de antimônio anidro (Grupo V, moderadamente ativo), cloreto férrico anidro (Grupo VIII, moderadamente ativo), tetracloreto de titânio anidro (Grupo IV, fraco) e cloreto de zinco anidro (Grupo II, inativo) e analisados os produtos obtidos nas reações de forma que se possa inferir os parâmetros que determinam a formação de um ou outro produto nas reações do tipo Friedel-Crafts e consequentemente permitir o maior controle da reação.

2. PROCEDIMENTO

A aparelhagem utilizada nas reações de alquilação está representada na FIGURA I. Os reagentes foram adicionados ao balão reacional na seguinte ordem: catalisador, hidrocarboneto aromático e por último o etanol. Foi adaptado ao balão de reação um condensador munido de tubo de cloreto de cálcio para garantir condições anidras na aparelhagem.



- A-placa de aquecimento
- B- banho de água
- C- reator de pirex
- D- agitador magnético
- E- condensador
- F- tubo de cloreto de cálcio
- G- frasco de segurança

FIGURA I- ESQUEMA DO REATOR EMPREGADO

Os gases formados durante a reação foram recolhidos em um fraco lavador contendo solução de hidróxido de sódio. As reações foram terminadas adicionando-se ácido clorídrico concentrado e água destilada à mistura reacional. Após separação da fase aquosa, a fase orgânica foi lavada com água até pH neutro e reservada para posterior análise por cromatografia com fase gasosa. A identificação dos produtos foi feita a partir dos seus espectros de massas.

As reações foram realizadas usando-se sempre um pequeno excesso de catalisador em relação ao etanol e um grande excesso de hidrocarboneto na temperatura de refluxo da mistura.

Análise por Cromatografia com Fase Gasosa:

As análises foram realizadas em cromatógrafo modelo 900, da Perkin Elmer Corporation com detetor de ionização de chama de hidrogênio ligado a um registrador modelo RB201 da Equipamentos Científicos do Brasil, Ind. e Com. Ltda. e a um integrador modelo minigrator da Instrumentos Científicos C.G. Ltda.

A coluna cromatográfica empregada é de sílica fundida com fase estacionária OV-1 (metil-silicone), 50m e 0,5µm de espessura.

As condições de análise foram:

Temperatura do injetor - 200º; temperatura do detetor - 280º; temperatura inicial - 60º; temperatura final - 250º; técnica de injeção - "split"; gás carreador - hidrogênio; programação - 8ºC/min.

Os reagentes utilizados neste trabalho encontram-se na TABELA I.

TABELA I
REAGENTES USADOS NO TRABALHO

REAGENTE	PROCEDÊNCIA	GRAU DE PUREZA
Ácido clorídrico	MERCK	P.A. fumegante 37%
Cloreto de cálcio	RIEDEL	P.A.
Cloreto de alumínio	MERCK	P.A. anidro 97%
Cloreto de antimônio	MERCK	P.A. anidro 99%
Benzeno	MERCK	P.A. (destilada)
Cloreto férrico	MERCK	P.A. anidro 99%
Cloreto de zinco	MERCK	P.A. anidro 98%
Etanol	MERCK	P.A. absoluto tratado com peneira molecular
Tetracloreto de titânio	RIEDEL	P.A. anidro (99%)

3. RESULTADOS

A reação de benzeno com etanol em presença de cloreto de zinco anidro não apresentou formação de produtos de alquilação. A mesma reação quando catalisada por tetracloreto de titânio anidro forneceu rendimento desprezível no produto alquilado.

Nas reações catalisadas por cloreto de alumínio anidro, cloreto férrico anidro e pentacloreto de antimônio anidro foi verificada a presença de produtos provenientes da reação de Scholl, polialquilação e desproporção além do produto alquilado. Na reação com os dois últimos catalisadores foi verificada também a presença de produtos clorados: na reação catalisada por pentacloreto de antimônio o principal produto foi clorobenzeno.

A distribuição relativa dos produtos e a análise dos espectros de massas dos produtos identificados se encontram na TABELA II.

Os cromatogramas dos produtos totais das reações de benzeno com etanol catalisadas por $AlCl_3$ anidro, $FeCl_3$ anidro e $SbCl_5$ anidro estão na FIGURA II onde os produtos estão indicados por letras.

Foram identificados, conforme indicado na TABELA II, os compostos A (clorobenzeno), B (etil-benzeno), C (p-dicloro-benzeno), D (cloro-etil-benzeno), E (cloro-etil-benzeno), H (difetil-metano), I (2-etil-bifenila), S (dietil-benzeno), T (dietil-benzeno), U (trimetil-benzeno) e X (1,2-difenil metano).

O composto (L) de massa 248 com tempo de retenção maior do que da 2-etil-bifenila apresenta fragmentos característicos de compostos diclorados como $M+2$ e $M+4$ e grau de insaturação igual a 11 indicando também que é provavelmente um composto aromático com anéis condensados. O composto (N) de massa 282 também apresenta no seu espectro de massa fragmentos característicos de compostos diclorados e é provavelmente um derivado de diarilmetanos ou de composto aromático com anéis condensados. O composto (G) de massa 180 tem tempo de retenção maior que o etil-cloro-benzeno e fragmentos característicos de composto aromático provavelmente deriva-

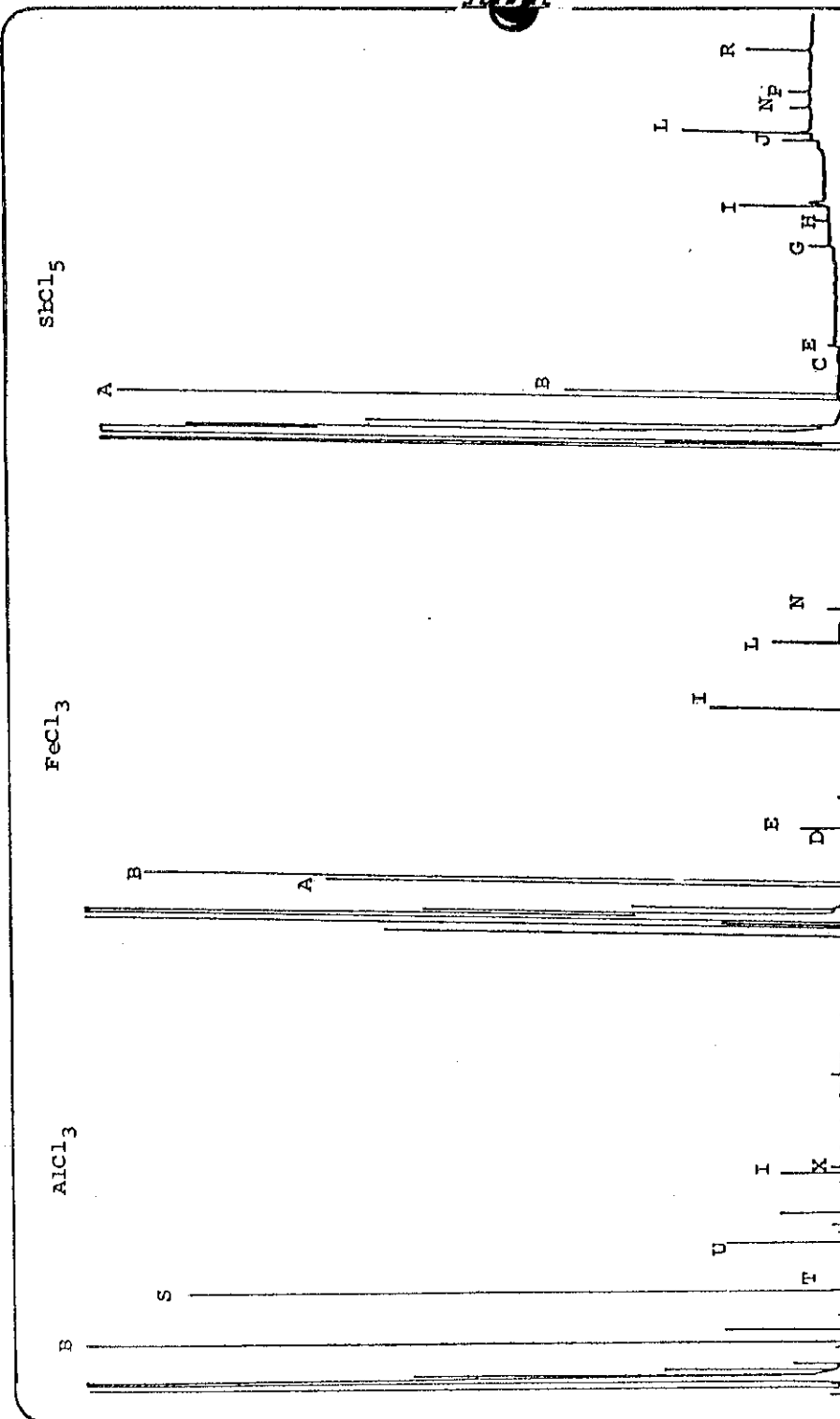





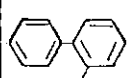



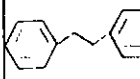


FIGURA II- Cromatograma dos produtos totais obtidos na reação entre benzeno e etanol em presença de catalisadores de Friedel-Crafts do tipo ácido de Lewis. A-clorobenzeno; B-etilbenzeno; C-p-diclorobenzeno; D-cloro-etilbenzeno; E-cloro-etilbenzeno; H-difenilmetano; I-2-etil-bifenila; S-dietil-benzeno; T-dietil-benzeno; U-trimetil-benzeno; X-1,2 difenilmetano.

ANÁLISE DOS ESPECTROS DE MASSAS* DOS PRODUTOS OBTIDOS

CATALISADOR E PROPOÇÃO RELATIVA NO PRODUTO DA REACÇÃO (8)	COMPOSTO	m/e	A.R. (8)	PRESENCIA JUSTIFICATIVA	ESTRUTURA POSSÍVEL	CONFIRMAÇÃO
FeCl ₃ (11) SbCl ₅ (73)	A	114	48.8	M+2		co-injeção espectro da literatura (5)
		112	100	M		
		77	65.6	C ₆ H ₅ ⁺		
FeCl ₃ (65.4) SbCl ₅ (13.6) AlCl ₃ (77.5)	B	106	62.1	M		co-injeção espectro da literatura (5)
		91	100	C ₇ H ₇ ⁺		
		77	12	C ₆ H ₅ ⁺		
		65	10	C ₅ H ₄ ⁺		
SbCl ₅ (0.3)	C	150	13.6	M+4		comparação com espectro da literatura (5)
		148	80.8	M+2		
		146	100	M		
		111	31.7	C ₆ H ₅ Cl ⁺		
FeCl ₃ (2.5) SbCl ₅ (0.9)	D	142	18	M+2		
		140	43.5	M		
		127	39.8	M+2-Cl		
		125	100	C ₇ H ₆ Cl ⁺		
		105	42.2	C ₈ H ₉ ⁺		
FeCl ₃ (0.5) SbCl ₅ (0.3)	E	142	10	M+2		
		140	43.5	M		
		127	39.8	M+2-Cl		
		125	100	C ₇ H ₆ Cl ⁺		
		105	42.2	C ₈ H ₉ ⁺		
FeCl ₃ (15.7) SbCl ₅ (4.2) AlCl ₃ (1.6)	I	182	36	M		comparação com espectro da literatura (5)
		167	100	C ₁₃ H ₁₁ ⁺		
		166	32.8	C ₁₃ H ₉ ⁺		
		152	100	C ₁₂ H ₈ ⁺		
AlCl ₃ (12.3)	S	134	54.2	M		comparação com espectro da literatura (5)
		119	100	M-15		
		105	94.3	C ₈ H ₉ ⁺		
		91	22.8	C ₇ H ₇ ⁺		
		77	11.4	C ₆ H ₅ ⁺		
AlCl ₃ (0.4)	T	134	62.5	M		comparação com espectro da literatura (5)
		119	100	M-15		
		105	85.6	C ₈ H ₉ ⁺		
		91	24.6	C ₇ H ₇ ⁺		
		77	5.7	C ₆ H ₅ ⁺		
AlCl ₃ (2.4)	U	162	57.1	M		co-injeção espectro da literatura (5)
		147	100	M-15		
		134	97.1	M-28		
		105	25.7	C ₈ H ₇ ⁺		
		91	11.5	C ₇ H ₇ ⁺		
AlCl ₃ (0.5)	X	182	43	M		comparação com espectro da literatura (5)
		170	11.4			
		155	18			
		91	100	C ₇ H ₇ ⁺		

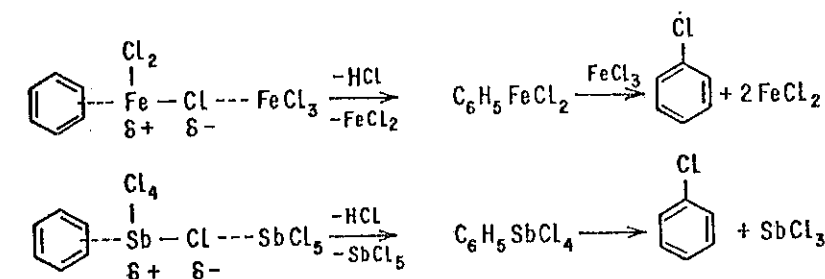
* Instrumento: HP-5985-A. C1-N^o. Energia do feixe iônico: 70eV.

do do hidro-antraceno. O composto (J) de massa 216 de tempo de retenção maior que a 2-etil-bifenila apresenta fragmentos característicos de um composto monoclorado com fórmula provavelmente igual a C₁₄H₁₃Cl. O composto P não apresenta no seu espectro de massas o íon molecular não sendo possível detectar sua massa mas apresenta como pico base o fragmento C₁₃H₁₁⁺ indicando ser um derivado de bifenila substituída ou do difenilmetano. O composto R de massa 260 é o composto de maior tempo de retenção; apresenta provavelmente fórmula molecular C₂₀H₂₀ indicando uma estrutura com anéis condensados, os fragmentos são característicos de hidrocarbonetos aromáticos: m/e 77 (C₆H₅⁺), m/e 105 (C₈H₉⁺), m/e 165 (C₁₃H₉⁺).

4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De acordo com a literatura (2) pentacloreto de antimônio e cloreto férrico podem ser usados como agentes de halogenação de compostos aromáticos, com rendimentos da ordem de 50-60% para o FeCl₃ e 80-85% para o SbCl₅.

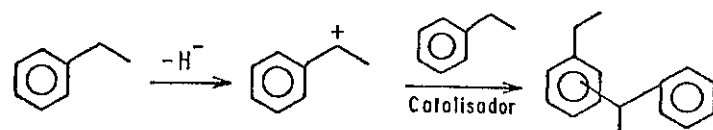
O mecanismo da halogenação em presença de catalisadores de Friedel-Crafts segue o mecanismo de alquilação com halogenetos de alquila (6).



Em nossas experiências, coerentemente com a literatura, compostos clorados foram os principais produtos. Na reação catalisada pelo SbCl₅ o clorobenzeno foi o principal e um dos principais na catalisada por FeCl₃. É possível que a maior atividade do SbCl₅ como agente de cloração seja função de um menor efeito estérico (2,7). Ambos forneceram também o produto de alquilação pretendido: etil-benzeno, este em maior proporção do que o cloro-benzeno na reação catalisada por FeCl₃.

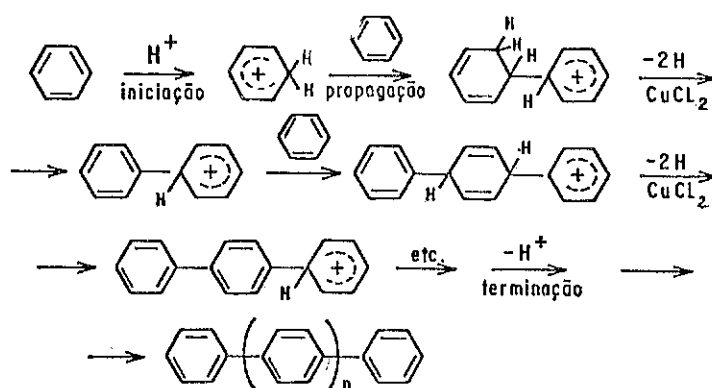
A interação de halogenetos metálicos (SbCl₅FeCl₃) com monoalquilbenzenos envolve vários processos competitivos. Além da cloração do núcleo aromático outras transformações podem ocorrer: formação de di-aryl-meta-

nos, desproporção e polimerização, conforme ilustrado pela reação com etil-benzeno (8).



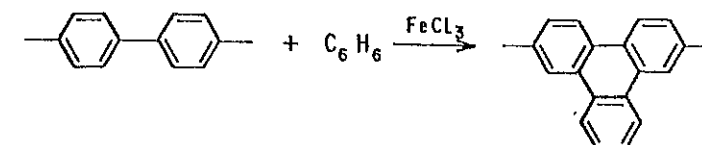
Resultados anteriores (5) indicam que o melhor catalisador dentre os experimentados: AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 e ZnCl_2 , para a reação de alquilação do benzeno com etanol é o AlCl_3 anidro. Forma-se entretanto, na reação vasta gama de produtos secundários tais como produtos polialquilados, diaril-metanos e outros cuja separação do produto principal pode, dependendo do processo de separação, ocasionar problemas de rearranjo e outros em função da complexidade da mistura. Nesta reação entretanto, não se formaram produtos halogenados.

A presença de subprodutos de alto peso molecular na reação com cloreto férrico anidro pode ser explicada pela possibilidade de lenta polimerização do benzeno quando há no sistema além do catalisador, ácido de Lewis, um agente oxidante como por exemplo CuCl_2 (10). Kovacic (11) através de métodos espectrométricos de análise (infravermelho, raios-X etc.), sugeriu a seguinte sequência de reação para a polimerização catiônica oxidativa do núcleo aromático:

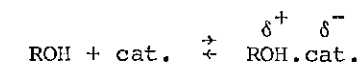


Nesta polimerização foi verificado que o cloreto férrico pode funcionar como catalisador e agente oxidante, que a presença de co-catalisadores do tipo ácido de Bronsted como a água pode aumentar a formação de material orgânico insolúvel e também que na reação do benzeno com clore-

to férrico o p-polifenila é convertido a um material sólido de cor escura, com alta razão C/H para o qual são propostas estruturas polinucleares (11,12).

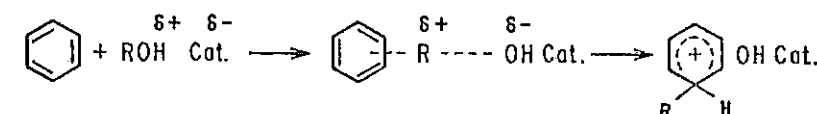


A alquilação com álcoois se passa por um mecanismo em que a primeira etapa envolve um complexo catalítico com o derivado alquila formando um intermediário polarizado (1,2).



Espécies facilmente ionizáveis como derivados benzílicos ou grupos alquila terciários dão o íon carbênio correspondente que então se liga ao anel aromático. Grupos primários reagem por deslocamento $\text{S}_{\text{N}}2$.

Na alquilação com álcoois a quantidade de catalisador é relativamente grande se comparada com a alquilação com halogenetos de alquila ou olefinas (2).



Estudo da cinética das reações de benzeno e tolueno catalisadas por tetracloreto de titânio e pentacloreto de antimônio em presença de nitro-metano indicou que as reações de benzilação são de ordem zero em relação ao composto aromático, de primeira ordem em relação ao cloreto de benzila e penta-cloreto de antimônio é de segunda ordem em relação ao tetracloreto de titânio, isto é, são necessárias duas moléculas deste catalisador para a formação do íon par $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHTi}_2\text{Cl}_4$. Estes resultados (13) confirmam que o penta-cloreto de antimônio é um catalisador mais forte do que o tetra-cloreto de titânio de acordo com a classificação de Olah (3).

Na reação de benzeno com etanol o rendimento em produto alquilado obtido na reação catalisada pelo TiCl_4 foi considerado desprezível, embora se tenha usado excesso de catalisador, o que está de acordo com os resultados de Olah (3) e Haan (13).

Também de acordo com a literatura, embora em sistemas diferentes: n-propanol e n-butanol com tolueno (14), o ZnCl_2 apresentou-se inativo na alquilação do benzeno com etanol.

A comparação dos resultados da literatura (2,3,13,14) com os resultados obtidos neste trabalho, leva à conclusão de que os complexos formados entre o etanol e os catalisadores ZnCl_2 e TiCl_4 não são suficientemente eletrofílicos para que a reação de alquilação seja efetuada.

REFERENCIAS

- (1) GOULD, Edwin S. Mechanism and structure in organic chemistry. New York, Holt Rinehart and Winston Inc., 1959. 790p.
- (2) OLAH, George A. Friedel-Crafts and related reactions. New York, Interscience Publishers, 1963. 4v.
- (3) OLAH, George A. et alii. Aromatic substitution XXX. Friedel-Crafts benzilation of benzene and toluene with benzyl and substituted benzyl halides. J. Am. Chem. Soc. 94(21):7448-61, oct., 1972.
- (4) OLAH, George A. et alii. Friedel-Crafts alkylation of anisole and its comparison with toluene. Predominant ortho-para substitution under kinetic conditions and the effect of thermodynamic isomerizations. J. Am. Chem. Soc. 106(18):5284-90, 1984.
- (5) STENHAGEN, E. et alii. Atlas of mass spectral data. New York, Interscience Publishers, 1969. 3v.
- (6) KOVACIC, Peter & SPARKS, Allen K. Chlorination of aromatic compounds by antimony penta-chloride. J. Am. Chem. Soc., 82(5):5740-43, nov., 1960.
- (7) NELSON, K.L. & BROWN, H.C. In: The chemistry of petroleum hydrocarbons. New York, Reinhold Publishing Corp., 1955. p.465.
- (8) KOVACIC, Peter & SPARKS, Allen K. Reaction of antimony pentachloride with mono-alkylbenzenes. J. Org. Chem. New York, 28(4):972-4, Ap., 1963.
- (9) COSTA NETO, Adelina & LACHTER, Elizabeth R. Reação de hidrocarbonetos aromáticos com álcoois em presença de catalisadores do tipo Friedel-Crafts. II. Reação entre o etanol e o benzeno em presença de ácidos de Lewis e ácido de Bronsted. 7a. Reun. An. SBQ in Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), São Paulo, julho, 1984.
- (10) KOVACIC, Peter, KYRIAKS, A. Polymerization of benzene to p-polyphenyl by aluminum chloride - cupric chloride. J. Am. Chem. Soc. Washington 85(2):454-58, feb., 1963.
- (11) KOVACIC, Peter & OZIOMER, James. p-Poly-phenyl from benzene - Lewis acid catalyst - oxidant. Reaction scope and investigation of the benzene-aluminum chloride-cupric chloride system. J. Org. Chem. New York, 29(1):100-4, Jan., 1964.
- (12) KOVACIC, Peter & KOCH, Fred W. Polymerization of benzene to p-polyphenyl by ferric chloride. J. Org. Chem. New York, 28(7):1864-67, Jul., 1963.
- (13) DE HAAN, Franklin P. et alii. Eletrophilic aromatic substitution. 8. A kinetic study of the Friedel-Crafts benzylation reactions in nitro-methane, nitro-benzene and sulfolano substituent effects in Friedel-Crafts benzylation. J. Am. Chem. Soc. Washington 106(23):7038-46, 1984.
- (14) KUCHMAROV, A.B. In Friedel-Crafts and related reactions. New York, Interscience Publishers, 1963, v.2.

3º SEMINÁRIO DE CATALISE

UM ESTUDO DA HIDRODENITROGENAÇÃO DA QUINOLEÍNA CATALISADA POR Ni-Mo/Al₂O₃

. Cristiane Assumpção Henriques¹
. Maria Isabel Pais da Silva²
. Martin Schmal

COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência da pressão, temperatura e velocidade espacial sobre a reação de hidrogenitrogenação da quinoleína, catalisada por Ni-Mo/Al₂O₃, pré-sulfetado "in situ", e se processando num micro-reator diferencial de leito fixo. Os resultados obtidos permitiram a confirmação de um mecanismo reacional complexo, apresentando várias reações de hidrogenação e hidrogenólise como intermediárias da reação global. As reações de hidrogenação foram favorecidas pelo aumento da pressão e diminuição da velocidade espacial; a elevação da temperatura influenciou, porém, estas reações de maneiras opostas, pelo menos até 400°C. Temperaturas e pressões mais elevadas e velocidade espacial mais baixa favoreceram, não só a remoção do nitrogênio, como também a ocorrência das reações de hidrogenólise e de formação de compostos pesados. A 350°C, o propilciclohexano foi o principal hidrocarboneto formado, porém, a temperaturas mais elevadas, predominou a formação do propilbenzeno.

ABSTRACT

In the present work the influence of pressure, temperature and space velocity has been studied for the hydrodenitrogenation of quinoline with Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst presulfided in situ in a fixed-bed microreactor. Results show a complex reaction mechanism including hydrogenation and hydrogenolysis as intermediates of the reaction network. Hydrogenations are favoured by increasing pressure and decreasing the space velocity, while increasing temperature favours these reactions in opposite manners up to 400°C. High temperatures and pressures and low space velocity favours removal of nitrogen as well as hydrogenolysis and heavier compounds formations. Propylcyclohexane was the major hydrocarbon product at 350°C but at higher temperatures propylbenzene was the major hydrocarbon in the product distribution.

¹ Atualmente no Instituto de Química da UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

² Atualmente na CIA. PETROQUÍMICA DO NORDESTE (COPENE)

1. INTRODUÇÃO

A remoção do nitrogênio por HDN tem recebido, ultimamente, grande atenção, devido aos sérios problemas causados pelos compostos nitrogenados, no armazenamento e processamento dos compostos derivados de petróleo, óleos de xisto e carvão. Estes problemas estariam relacionados à instabilidade de cor, formação de gomas, lacas e precipitados durante o armazenamento, além da produção de níveis incertáveis de óxidos de nitrogênio nos gases de combustão. Por seu caráter básico, os compostos nitrogenados atuam, também, como venenos para os catalisadores de reforma, isomerização e craqueamento.

Dentre os vários tipos de compostos nitrogenados presentes, os heterocíclicos são os de mais difícil remoção do nitrogênio por HDN. A quinoleína é um composto modelo, representativo dos compostos heterocíclicos nitrogenados, presentes nas frações de destilados médios de óleos de xisto, carvão ou petróleo. Como os compostos heterocíclicos são os de mais difícil remoção do nitrogênio, um conhecimento dos possíveis mecanismos para HDN catalítica de compostos modelos assume importância para guiar os estudos da HDN de cargas representativas.

Satterfield e colaboradores (2) estudaram a HDN da quinoleína, em fase vapor, catalisada por Ni-Mo/Al₂O₃ comercial, num micro-reator de leito fixo. Baseados em seus resultados, os autores propuseram um mecanismo complexo para a HDN da quinoleína e também fizeram algumas comparações com a HDN da piridina.

Satterfield e Cocchetto (3,4) continuaram os estudos da HDN da quinoleína iniciados em (2), porém empregando velocidades espaciais menores. Estenderam o mecanismo para a reação e também calcularam as constantes de equilíbrio das várias etapas envolvidas no mecanismo reacional.

Satterfield e Gültekin (5), continuando os trabalhos anteriores (2, 3,4), estudaram a HDN da quinoleína em presença do H₂S no meio reacional, simulando as condições de hidrotratamento industrial, verificando que houve influência do H₂S sobre o mecanismo da reação.

Yang e Satterfield (6,7) realizaram trabalhos com o objetivo de comparar o mecanismo da HDN da quinoleína, em fase líquida (reator trickle-bed), com os mecanismos propostos anteriormente (2,3,5), para as reações ocorrendo em fase gasosa, tanto em presença, como na ausência do H₂S no meio reacional.

O presente trabalho teve por objetivo estudar o efeito da pressão, velocidade espacial e temperatura sobre a reação de HDN da quinoleína, catalisada por Ni-Mo/Al₂O₃, comercial, e estudar a influência destas variáveis sobre o mecanismo proposto para a reação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Operação da Unidade de Hidrogenação Catalítica

A Figura 1 mostra o esquema da unidade de hidrogenação catalítica. Uma massa de 2,0g do catalisador comercial Ni-Mo/Al₂O₃, com diâmetro de partícula -14+20 mesh, era colocada no micro reator de 8 cm³, entre duas camadas de material inerte (sílica). O catalisador era, então, sulfetado.

A carga líquida (constituída de uma mistura de quinoleína e benzeno - 1:4 em volume) e o hidrogênio purificado eram misturados e pré-aquecidos a uma temperatura próxima à do reator. Esta mistura reacional deixava o pré-aquecedor passando pelo reator e pelo leito catalítico em escoamento descendente, sendo a carga líquida não reagida e os produtos líquidos de reação, condensados e recolhidos num separador a alta pressão. A unidade era dotada de um sistema de amostragem a alta pressão, através do qual eram recolhidas as amostras líquidas.

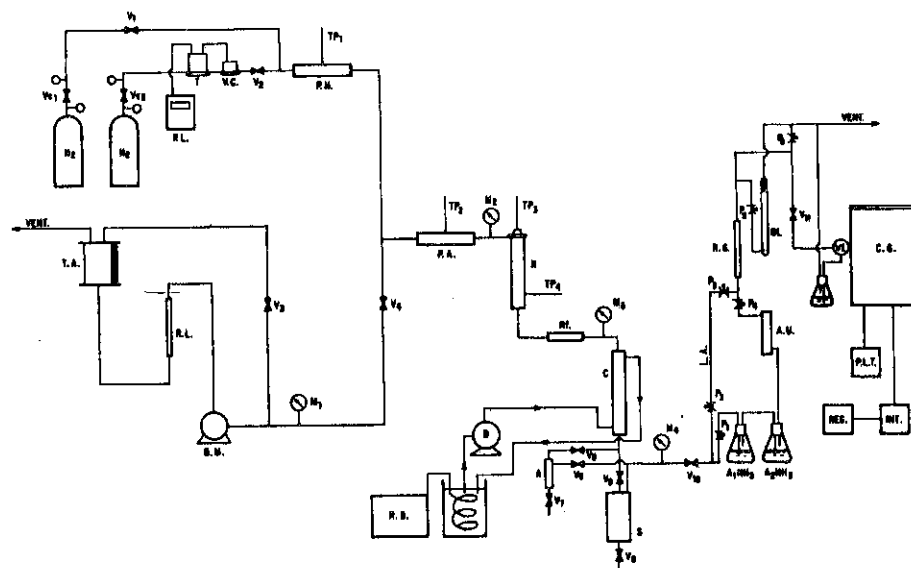


FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.

Legendas para Figura

- V_{C1,2} - Válvulas controladoras da pressão de H₂ e N₂
- T - Transdutor
- V.C - Válvula controladora da vazão de H₂
- T.A - Tanque de alimentação da carga líquida
- R.L - Rotâmetro do líquido
- B.M - Bomba Micrométrica
- M_{1,2,3,4} - Manômetros
- P.A - Pré-aquecedor
- R - Reator
- TP_{1,2,3,4} - Termopares
- C - Condensador
- B - Bomba
- R.B - Refrigerador Blue
- A - Amostrador
- S - Separador
- A₁.NH₃ } - Sistema de Absorção do NH₃
- A₂.NH₃ }
- R.G - Rotâmetro do Gás
- C.G - Cromatógrafo
- P.L.T - Programador Linear de Temperatura
- REG - Registrador

A análise dos produtos da reação era realizada em três etapas distintas. As amostras líquidas eram analisadas por cromatografia gasosa, numa coluna de Dexil 400 (3%) - Supelcoport, sendo que a amostra de um dos testes foi analisada por espectrometria de massas, utilizando GC/MS, para a identificação dos produtos reacionais. As amostras gasosas eram analisadas diretamente, também por cromatografia gasosa, simultaneamente ao recolhimento das amostras líquidas, numa coluna de Dibutilftalato (25%) - Cromosorb A em série com Dimetilsulfolano (20%) - Cromosorb W, determinando-se a formação ou não de hidrocarbonetos leves entre os produtos reacionais. O amoníaco era analisado por absorção em solução padronizada de HCl.

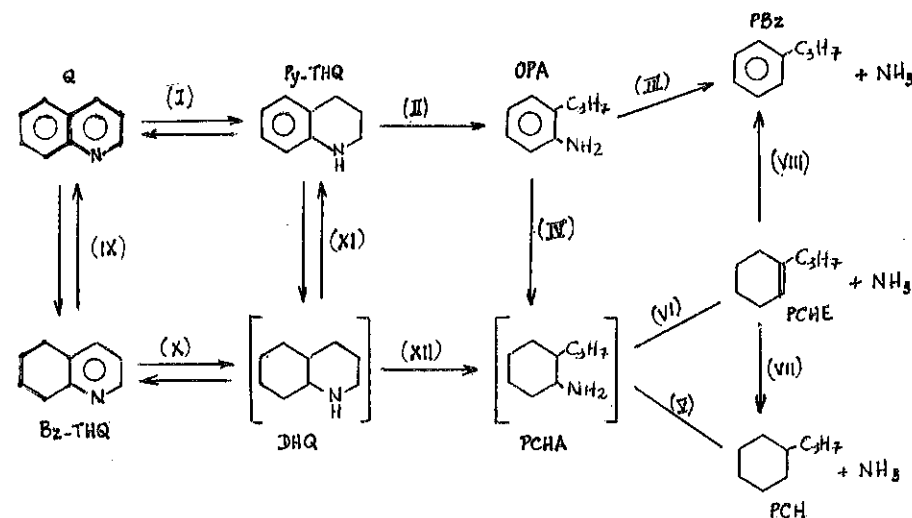
2.2. Condições Experimentais

Foram estudadas duas pressões: 20 kgs/cm² e 30 kgf/cm², três velocidades espaciais: 4,0, 6,0 e 8,0 g carga liq/g cat.h e quatro temperaturas: 320°C, 350°C, 400°C e 430°C.

A relação H₂/QUINOLEÍNA empregada foi de 2902 (volumétrica).

3. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos nos testes experimentais realizados permitiram, não apenas a confirmação do mecanismo reacional proposto por Satterfield e colaboradores (2,3) para a HDN da quinoleína, catalisada por Ni-Mo/Al₂O₃ sulfetado, como a apresentação do mesmo da seguinte maneira:



Dos compostos apresentados, a PCHA não foi identificada entre os produtos reacionais, porém deve ser considerada um intermediário altamente reativo que sofria rápida denitrogenação após sua formação (2,3). A formação da DHQ também não foi detectada, embora, segundo Satterfield e colaboradores (2,3,4,6), ela fosse um importante intermediário formado por hidrogenação, tanto da Bz-THQ, como da Py-THQ, e sofresse hidrogenólise formando a PCHA. Neste trabalho sua formação não foi identificada em nenhum dos testes, provavelmente devido às baixas pressões e elevadas velocidades espaciais empregadas.

Além dos compostos representados no mecanismo proposto para a reação, foram identificados também alguns outros. Isto seria indicativo de

que outras reações, além das indicadas, também ocorreriam.

Os resultados obtidos nos testes experimentais realizados são mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3, apresentadas ao final do trabalho.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Nas figuras 2 e 3, é representada a influência da temperatura sobre a formação dos produtos reacionais à pressão de 30 kgf/cm² e velocidade espacial igual a 4,0 g carga/g cat.h.

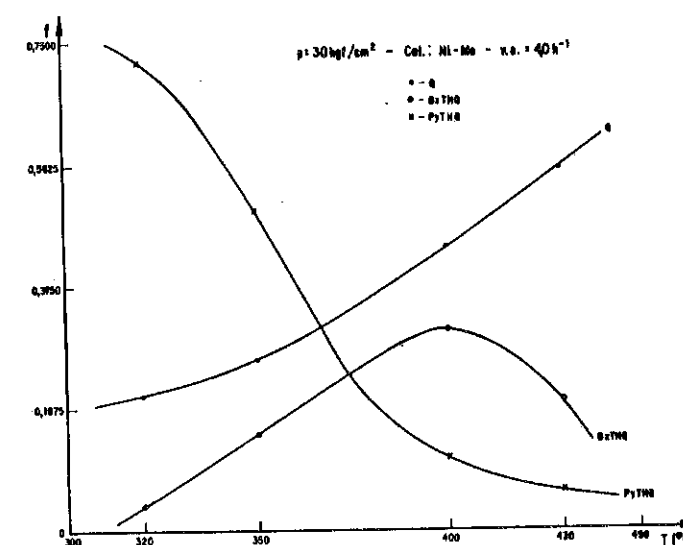


FIGURA 2 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS.

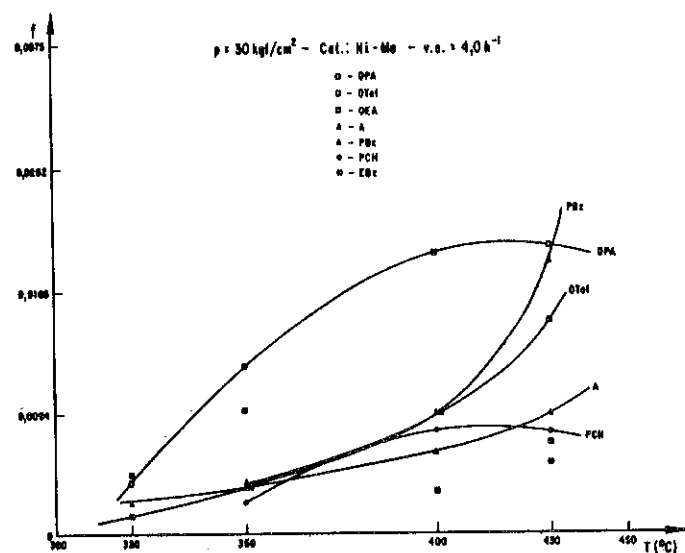


FIGURA 3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS.

A reação $Q + 2H_2 \rightleftharpoons Py-THQ$ comportou-se como exotérmica reversível, já que houve um deslocamento do equilíbrio no sentido do reagente com o aumento da temperatura, tanto a 20 kgf/cm², como a 30 kgf/cm².

Para a reação $Q + 2H_2 \rightleftharpoons Bz-THQ$, apesar de ser esperado um comportamento semelhante, pelo fato dela ser exotérmica reversível, tal não ocorreu, pelo menos para temperaturas inferiores a 400°C.

O fato da Bz-THQ ter se formado em concentrações abaixo das esperadas, nas temperaturas mais baixas, pode ser atribuído à pequena concentração de quinoleína presente nestas temperaturas, já que o equilíbrio $Q \rightleftharpoons Py-THQ$ era rapidamente alcançado e favorável à Py-THQ. Com isso, o equilíbrio $Q \rightleftharpoons Bz-THQ$ não era alcançado a baixas temperaturas.

De um modo geral, a formação dos hidrocarbonetos foi favorecida pelo aumento da temperatura nas duas pressões estudadas. A formação do PBz predominou na maior parte dos testes realizados, excetuando-se o realizado a 350°C e 20 kgf/cm², em que o PCH foi o único hidrocarboneto formado, e o realizado a 350°C e 30 kgf/cm² em que a formação do MEBz predominou.

No mecanismo proposto para a HDN da quinoleína, a formação do PBz poderia se dar, tanto a partir da hidrogenólise direta da OPA, como a partir

da PCHA, tendo o PCHE como intermediário. Este segundo caminho seria provavelmente o preferencial devido à maior facilidade de hidrogenação da OPA em relação à sua hidrogenólise. A variação da formação da OPA, PBz e PCHE com a temperatura, mostrou que o aumento da mesma, favoreceu mais ao segundo caminho (etapas VI e VIII) do que a hidrogenólise direta, muito embora esta também tivesse sido favorecida.

A 30 kgf/cm², temperaturas iguais ou maiores que 400°C determinaram a formação do Iano e do EBz.

O comportamento apresentado pelo MEBz indicou que as reações de isomerização foram favorecidas pelo aumento da temperatura, na faixa entre 350°C e 400°C, porém, para temperaturas superiores ocorreu redução na formação do produto.

As reações de hidrocrackeamento e hidrogenólise foram favorecidas pelo aumento da temperatura, o que justifica o aumento nas quantidades de A, OTol, OEA e OPA formadas.

A formação dos compostos pesados foi favorecida pelo aumento da temperatura, que favoreceu também a remoção do nitrogênio nas duas pressões estudadas. Este último pode ser constatado pelo aumento observado na conversão de quinoleína em amoníaco (Tabelas 1 e 2).

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL

Com o aumento da velocidade espacial, observou-se uma diminuição gradativa na denitrogenação da quinoleína, constatada pela redução da conversão de quinoleína em amoníaco, mostrada na Tabela 3.

A formação da Py-THQ apresentou um comportamento diferente dos demais produtos reacionais, provavelmente pelo fato do equilíbrio $Q \rightleftharpoons Py-THQ$ ter sido alcançado nas condições reacionais empregadas.

Como é mostrado na Figura 4, as curvas para a quinoleína e a Py-THQ apresentam formato semelhante, representando a relação praticamente constante entre as quantidades destes compostos.

Para os demais produtos reacionais ficou caracterizado um aumento na sua formação com o aumento do tempo espacial, como é mostrado na Figura 5.

A partir dos resultados experimentais procurou-se determinar a cinética da reação global da HDN da quinoleína. Os resultados encontrados mostraram que esta pode ser considerada de pseudo-primeira ordem em relação à quinoleína.

A representação gráfica mostrada na Figura 6 nos fornece uma reta cujo

coeficiente angular corresponde à constante cinética da reação. O valor obtido foi $0,30 \text{ h}^{-1}$.

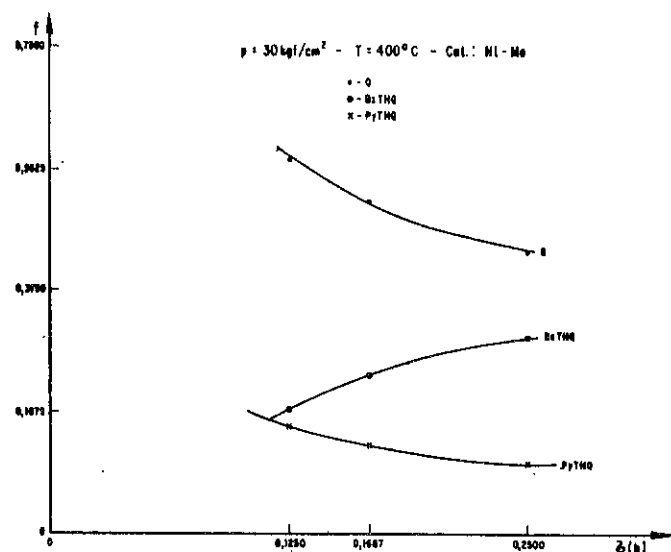


FIGURA 4 - INFLUÊNCIA DO TEMPO ESPACIAL SOBRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS.

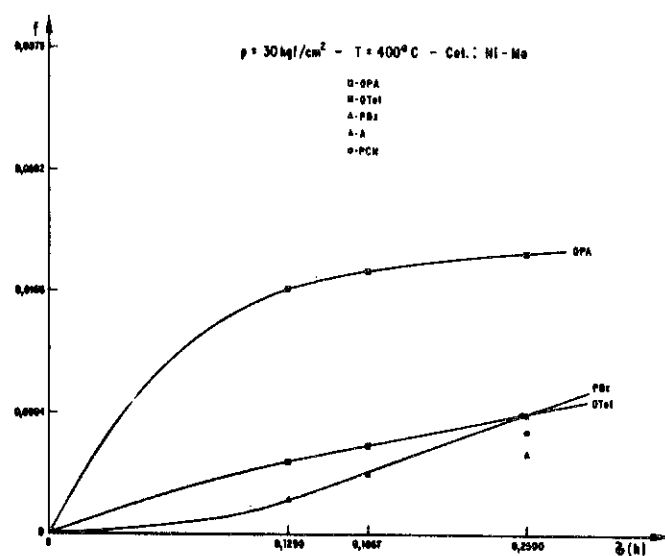


FIGURA 5 - INFLUÊNCIA DO TEMPO ESPACIAL SOBRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS.

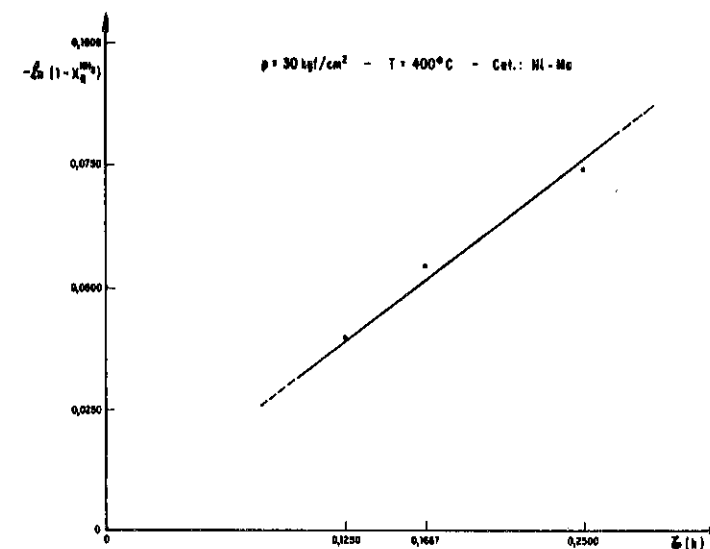


FIGURA 6 - CINÉTICA DA REAÇÃO GLOBAL DE HDN DA QUINOLEÍNA.

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

A remoção do nitrogênio foi bastante favorecida pelo aumento da pressão.

Este aumento favoreceu a formação da Py-THQ e da Bz-THQ, a partir da hidrogenação da quinoleína (etapas II e IX, respectivamente) nas duas temperaturas estudadas.

Não só as reações envolvidas no mecanismo proposto para a HDN da quinoleína, mas também as que ocorriam simultaneamente, foram favorecidas pelo aumento da pressão. De um modo geral, pode ser observado um aumento da formação de produtos e intermediários reacionais com o aumento da pressão. A formação dos compostos pesados apresentou tendência semelhante.

4. CONCLUSÕES

A HDN da quinoleína se processa através de um mecanismo complexo que apresenta reações de hidrogenação e hidrogenólise como etapas intermediárias. A reação global apresenta, porém, cinética de pseudo-primeira ordem em relação à quinoleína, com valor da constante de velocidade da reação igual a $0,30 \text{ h}^{-1}$.

Na HDN da quinoleína, o nitrogênio é removido sob a forma de amoníaco,

sendo o PBz o principal hidrocarboneto formado.

A remoção do nitrogênio é favorecida por pressões e temperaturas elevadas e por velocidades espaciais mais baixas.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) HENRIQUES, Cristiane A. - Estudo da Hidrodenitrogenação da Quinoleína Catalisada por Ni-Mo e Ni-Co-Mo Suportados - Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, (em conclusão).
- (2) SATTERFIELD, C.N. et alii - Intermediate Reactions in the Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline - Ind. Eng. Chem. Process, Des., Develop., 17 (2), 141-148, 1978.
- (3) COCCHETTO, J.F. & Satterfield, C.N. - Chemical Equilibrium Among Quinoline and Its Reaction Products in Hydrodenitrogenation - Ind. Eng. Chem. Process, Des., Develop., 20 (1), 49-53, 1981.
- (4) SATTERFIELD, C.N. & COCCHETTO, J.F. - Reaction Network and Kinetics of the Vapor-Phase Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline - Ind. Eng. Chem. Process, Des., Develop., 20 (1), 53-62, 1981.
- (5) SATTERFIELD, C.N. & Gültekin, S. - Effect of Hydrogen Sulfide on the Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline - Ind. Eng. Chem. Process, Des., Develop., 20 (1), 62-68, 1981.
- (6) SATTERFIELD, C.N. & Yang, S.H. - Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in a Trickle-Bed Reactor - Comparison with Vapor Phase-Reaction - Ind. Eng. Chem. Process, Des., Develop., 23 (1), 11-19, 1984.
- (7) YANG, S.H. & Satterfield, C.N. - Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in a Trickle-Bed Reactor - Effect of Hydrogen Sulfide - Ind. Eng. Chem. Process, Des., Develop., 23 (1), 20-25, 1984.

6. SIMBOLOGIA

- . HDN - hidrodenitrogenação
- . Py-THQ-1,2,3,4 - tetrahydroquinoleína
- . Bz-THQ-5,6,7,8 - tetrahydroquinoleína
- . EBz - etilbenzeno
- . PCH - propilciclohexano
- . PCHE - propilciclohexeno
- . PBz - propilbenzeno
- . MEBz - metil, etilbenzeno
- . A - anilina
- . Iano - indano

- . OTol - o-toluidina
- . OEA - o-etilanilina
- . GC/MS - cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.
- . Q - quinoleína
- . OPA - o-propilanilina
- . 4-MQ- - 4-metilquinoleína
- . Iol - indol
- . 2-MQ - 2-metilquinoleína
- . 2-EQ - 2-etilquinoleína
- . 2-MIol - 2-metilindol
- . 2,4-DMQ - 2,4- dimetilquinoleína
- . DHQ - decahydroquinoleína
- . PCHA - propilciclohexilamina
- . $X_{Q}^{NH_3}$ - conversão de quinoleína em amoníaco

FRAÇÕES MÁSSICAS		
NOME	350°C	400°C
C ₂	ausente	ausente
C ₃	ausente	ausente
C ₄	ausente	ausente
EBz	ausente	ausente
PCH	0,0007	0,0008
ñ identificado	ausente	ausente
PCHE	ausente	ausente
PBz	ausente	0,0027
MEBz	ausente	ausente
A	0,0021	0,0038
Iano	ausente	ausente
OTol	0,0021	0,0069
OEA	ausente	0,0023
ñ identificado	ausente	ausente
ñ identificado	ausente	ausente
BzTHQ	0,0666	0,1701
Q	0,5750	0,6644
OPA	0,0102	0,0156
4MQ	0,0050	0,0121
Py-THQ	0,3191	0,0636
ñ identificado	ausente	ausente
Iol	0,0024	0,0083
2MQ	ausente	ausente
2EQ	ausente	0,0019
2-MIol	ausente	0,0023
2,4DMQ	ausente	ausente
DHQ	ausente	ausente
$X_{Q}^{NH_3}$	1,76%	2,96%

Tabela 1 - Influência da temperatura sobre a HDN da quinoleína à pressão de 20 kgf/cm² e velocidade espacial 4 h⁻¹.

FRAÇÕES MÁSSICAS				
NOME	320°C	350°C	400°C	430°C
C ₂	ausente	ausente	ausente	ausente
C ₃	ausente	ausente	ausente	ausente
C ₄	ausente	ausente	ausente	ausente
EBZ	ausente	ausente	0,0024	0,0055
PCH	ausente	0,0025	0,0080	0,0079
ñ identificado	ausente	0,0018	0,0018	ausente
PCHE	ausente	0,0034	0,0035	0,0013
PBz	ausente	0,0022	0,0093	0,0210
MEBz	ausente	0,0036	0,0041	0,0017
A	0,0023	0,0037	0,0063	0,0093
Iano	ausente	ausente	0,0024	0,0042
OTol	0,0015	0,0036	0,0093	0,0165
OEA	0,0046	0,0096	0,0033	0,0071
ñ identificado	0,0020	0,0028	0,0029	0,0029
ñ identificado	0,0020	ausente	0,0013	0,0017
BzTHQ	0,0377	0,1474	0,3069	0,1966
Q	0,2073	0,2628	0,4381	0,5560
OPA	0,0041	0,0130	0,0217	0,0222
4MQ	ausente	0,0036	0,0134	0,0232
Py-THQ	0,7227	0,4924	0,1093	0,0569
ñ identificado	ausente	ausente	0,0026	0,0021
Iol	0,0025	0,0032	0,0076	0,0136
2MQ	ausente	ausente	0,0039	0,0074
2EQ	ausente	ausente	0,0035	0,0040
2MIol	ausente	ausente	0,0033	0,0060
2,4DMQ	ausente	ausente	0,0015	0,0040
DHQ	ausente	ausente	ausente	ausente
$X_{Q}^{NH_3}$	0,44%	3,46%	7,19%	7,92%

Tabela 2 - Influência da temperatura sobre a HDN da quinoleína à pressão de 30 kgf/cm² e velocidade espacial 4,0 h⁻¹.

NOME	FRAÇÕES MÁSSICAS		
	4 h ⁻¹	6 h ⁻¹	8 h ⁻¹
C ₂	ausente	ausente	ausente
C ₃	ausente	ausente	ausente
C ₄	ausente	ausente	ausente
EBz	0,0024	0,0018	ausente
PCH	0,0080	0,0039	0,0019
ñ identificado	0,0018	ausente	ausente
PCHE	0,0035	0,0022	0,0016
PBz	0,0093	0,0048	0,0027
MEBz	0,0041	0,0022	0,0024
A	0,0063	0,0039	0,0029
Iano	0,0024	0,0013	ausente
OTol	0,0093	0,0068	0,0056
OEA	0,0033	0,0022	0,0016
ñ identificado	0,0029	0,0017	0,0016
ñ identificado	0,0013	ausente	ausente
BzTHQ	0,3069	0,2464	0,1937
Q	0,4381	0,5143	0,5779
OPA	0,0217	0,0203	0,0190
4MQ	0,0134	0,0103	0,0079
PyTHQ	0,1093	0,1354	0,1662
ñ identificado	0,0026	ausente	ausente
IoI	0,0076	0,0048	0,0029
2MQ	0,0039	0,0020	ausente
2EQ	0,0035	0,0020	ausente
2MIoI	0,0033	0,0022	0,0016
2,4DMQ	0,0015	ausente	ausente
DHQ	ausente	ausente	ausente
X _Q ^{NH₃}	7,19%	5,31%	3,90%

Tabela 3 - Influência da velocidade espacial sobre a HDN da quinoleína a pressão de 30 kgf/cm² e temperatura de 400°C.

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO DE XISTO EM LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO

COPPE/UFRJ, Prog. Eng^a Química

. Guilherme Luis M. de Souza¹

. Maria Isabel P. Silua²

. Martin Schmal³

RESUMO

Estudou-se o hidrotratamento catalítico de óleo combustível de xisto, numa unidade piloto, contínua, de leito fluidizado trifásico. Operou-se isotermicamente, a temperaturas de 300 a 430°C, pressões de 100 e 125 atm e velocidades espaciais de 0,5 a 1,25 g óleo/g cat. h. Foram utilizados 2 kg de catalisador comercial, NiMo/Al₂O₃, (-150+250 = Tyler). Avaliou-se a influência dos parâmetros de processo nas propriedades dos produtos líquidos, óleo hidrogenado e fração diesel, e dos gasosos. Caracterizou-se o catalisador antes e depois da operação. A variável de processo mais importante foi a temperatura. Foram obtidas conversões a diesel, de até 70%, (v/v), com n^{os}. de cetana próximos ao do diesel B. Uma vez aditivado o diesel obtido, alcançou-se um n^o de cetana semelhante ao do diesel A. O processo mostrou-se viável, apresentando um desempenho, praticamente igual aos de leito fixo.

ABSTRACT

The catalytic hydrotreatment of shale oil, was studied in a pilot plant with a slurry reactor. The influence of temperatures ranging from 300°C to 430°C, pressures from 100 to 125 atm, space velocities from 0,5 a 1,25 g óleo/g cat. h. was determined. 2 kg of a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst were used (-150+270 = Tyler). The influence of process parameters upon the properties of liquid products, hydrogenated oil and diesel fraction, as well as gas products was evaluated. The catalyst was characterized before and after the operation. The temperature was found to be the most important variable. The diesel conversion was 70% (v/v) and the cetane number approaches the value obtained with the so called B diesel. The addition of DNTEG as an additive increased the cetane number to a value close to that obtained with A diesel. The performance of the process was excellent and similar to the one obtained with the fixed bed process.

1. INTRODUÇÃO

Com a crise mundial de petróleo ainda em fase de sangria, o remédio nacional adotado, fontes alternativas de energia, vem estancando-a razoavelmente em alguns pontos. É sabido que o ataque ao sangramento deve ser feito com remédios específicos para cada caso. A política adotada pelo governo, devido a sua complexidade, mudou o perfil de consumo de derivados e consequentemente o esquema de processamento de petróleo no Brasil. Isto evidenciou-se, mais claramente, na utilização do álcool como combustível, pu-

¹ Engenheiro Químico, atualmente no SEDEC/DICAT/CENPES/PETROBRÁS.

² Engenheira Química, M.Sc., atualmente na COPENE.

³ Engenheiro Químico, Dr. Prof. COPPE/EQ/UFRJ.

ro ou adicionado à gasolina, reduzindo o consumo interno deste derivado, gerando excedentes que vêm sendo exportados. Isto, somado à crescente utilização de carvão mineral e vegetal, gás natural, óleo de xisto, lenha e outras fontes, conferiram ao óleo diesel o pesado ônus de ser o derivado determinante do atual volume importado de petróleo. Dentro deste contexto, o óleo de xisto apresenta-se como um dos possíveis remédios. Independente das novas rotas de refino que venham a ser utilizadas para viabilizar o seu processamento, haverá, invariavelmente, necessidade de ser hidrotratado, a luz dos estudos exploratórios já realizados (1-5). Estes mostram as particularidades do óleo como: alta concentração de compostos nitrogenados, oxigenados, aromáticos e olefinicos, características estas bem diferentes da média dos petróleos comercializados, conferindo-lhe assim uma alta instabilidade. Além disso, apresenta enxofre e sólidos em suspensão, provenientes do processo da sua obtenção por retortagem.

Foram pesquisados no CENPES (1, 2, 6, 7 e 8), o hidrotratamento catalítico de óleo de xisto cru, de óleo combustível de xisto (OC-1), que é o cru sem a fração de nafta leve, e de frações leves do cru em diferentes condições de retortagem. Estes trabalhos foram conduzidos em leito fixo, em uma ou duas etapas consecutivas e regimes isotérmicos ou adiabáticos. Independente da carga empregada, obtiveram naftas totalmente enquadradas nas especificações vigentes na época. O diesel teve algumas de suas propriedades enquadradas, mas as de ignição ainda encontram-se não especificadas, além da instabilidade característica que este apresenta.

Já os estudos realizados na COPPE (3-5), seguiram a linha dos leitos fluidizados bifásicos empregando-se como carga os cortes leves de óleo de xisto cru. Obteve-se, principalmente, uma nafta com boas características.

Visando suprir parte da demanda interna de óleo diesel e desenvolver tecnologia para tratar cargas cada vez mais pesadas, foi selecionado o processo de hidrotratamento catalítico em um único reator de leito fluidizado trifásico (9 e 10). Este permite o rápido escoamento dos produtos de baixo ponto de ebulição e proporciona um maior tempo de residência à fração pesada do óleo, o que é desejável. Possibilita, também, a regeneração contínua do catalisador. Opera em regime isotérmico, utiliza partículas de catalisador de pequeno tamanho, o que melhora a efetividade, e convive com o problema oriundo dos sólidos em suspensão no óleo.

O objetivo principal do presente estudo é o de maximizar a obtenção da fração diesel como produto final, viabilizando com isso a sua possível comercialização no pool de diesel nacional, através do processo de hidrotratamento catalítico de óleo combustível de xisto (OC-1), em leito fluidiza-

LEGENDA:

- VALVULA AGULHA - CRUZETA - MANÔMETRO
 - TÊ - V. MICROMÉTRICA - DISCO DE RUPTURA

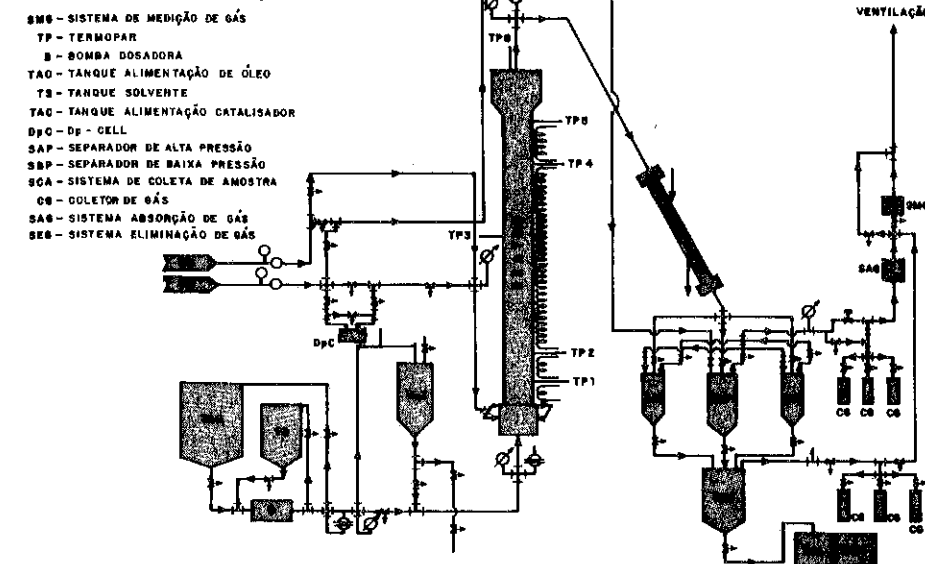


FIGURA 1 - Fluxograma da unidade

do trifásico contínuo. Devido ao pioneirismo, no Brasil, do emprego destes reatores de leito fluidizado trifásico para tratar cargas pesadas, o domínio desta tecnologia é também um dos objetivos deste trabalho.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As corridas foram realizadas na unidade piloto de hidrotratamento catalítico, projetada e construída com essa finalidade, com capacidade de processar até 4 kg/h de carga, suportar pressões de 200 atm e temperaturas de 500°C, (11). A figura 1, apresenta o fluxograma da unidade, cuja operação é descrita a seguir.

A bomba dosadora de alta pressão (B) é alimentada pela carga do tanque (TAO) que envia esse óleo através do tanque (TAC) onde está o catalisador, arrastando-o para dentro do reator. Terminado o carregamento do reator com o catalisador, faz-se um "by pass" do (TAC), sem a interrupção da alimentação de óleo para o reator. O reator, aquecido externamente por resistências elétricas é alimentado com hidrogênio numa vazão controlada (DPC). A temperatura é medida por termopares e devidamente controlada. Atingida a condição adequada para a sulfetação do catalisador, adiciona-se CS₂ a carga dando-se assim início à sulfetação do catalisador o que demandará um período de cerca de 12 horas. Após o seu término, são fixadas as condições

TABELA 1 - Condições dos testes experimentais e propriedades dos produtos obtidos a pressão de 125 atm.

TESTE	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS						PRODUTOS							
	TEMPERATURA °C		VELOCIDADE ESPACIAL g/gh		DIESEL %v	NAFTA (1) %v	ρ (2) g/ml		μ (2) cp		CONV. (3) hid. ol. %v		CONV. (4) hid. ar. %v	
	300	350	400	430			oh*	d*	oh*	d*	oh*	d*	oh*	d*
1	X				X	44	2,0	0,93	0,90	47	8,8	13	32	4,7
2		X			X	50	2,0	0,92	0,90	23	6,7	29	46	22
6		X			X	50	2,0	0,92	0,88	33	5,1	31	46	17
4		X				X	51	2,5	0,91	0,88	22	5,8	38	54
8			X		X	64	3,0	0,89	0,88	8,1	4,9	44	58	32
9				X	X	76	4,0	0,87	0,87	3,7	3,5	27	45	27
CARGA						45	2,0	0,95	0,90	95	13	-	-	-

OBS.: *óleo hydrogenado, *diesel; (1) fração vaporizada < 170°C; (2) ρ (densidade) e μ (viscosidade), determinados à 25°C; (3) conversão na hidrogenação das olefinas = $(Col_c - Col_t) / Col_c \times 100$, Col_i → concentração de olefinas (c, carga, t, teste); (4) conversão na hidrogenação dos aromáticos = $\{1 - [(har_t / har_c + hpar_t) / (har_c / har_c + hpar_c)]\} \times 100$, har_c → hidrogênios aromáticos na carga, $hpar_c$ → hidrogênios parafínicos na carga, har_t → hidrogênios aromáticos no teste, $hpar_t$ → hidrogênios parafínicos no teste.

experimentais para os diferentes testes. Uma vez atingidas, as condições estacionárias, são mantidas por um período de 6 horas para então se fazerem as amostragens. Os produtos passam por um condensador e a seguir pelos separadores de alta pressão (SAP), onde são separados os gases e recolhidos os produtos líquidos. Os gases amostrados nos coletores (CG), previamente evacuados, eram posteriormente analisados por cromatografia com fase gasosa. Os produtos líquidos são drenados para o separador de baixa pressão (SBP), onde com a expansão, ocorre nova separação dos produtos gasosos dissolvidos, amostrando-os, em seguida, nos coletores (CG) para análise cromatográfica. Os produtos líquidos, desgasados no (SBP) são drenados, sob vácuo, para a eliminação de gases ainda dissolvidos (SEG), H₂S e NH₃, sendo então coletados em vidros escuros, em atmosfera inerte (N₂) e armazenados para análises posteriores.

Operou-se o sistema continuamente durante 96 horas, ininterruptas, a temperaturas de 300, 350, 400 e 430°C, pressões de 100 e 125 atm e velocidades espaciais de aproximadamente 0,5, 1,0 e 1,25 g óleo/g cat. h. A relação H₂/carga de 600 (v/v) foi mantida constante, utilizando-se H₂ comercial (AGA).

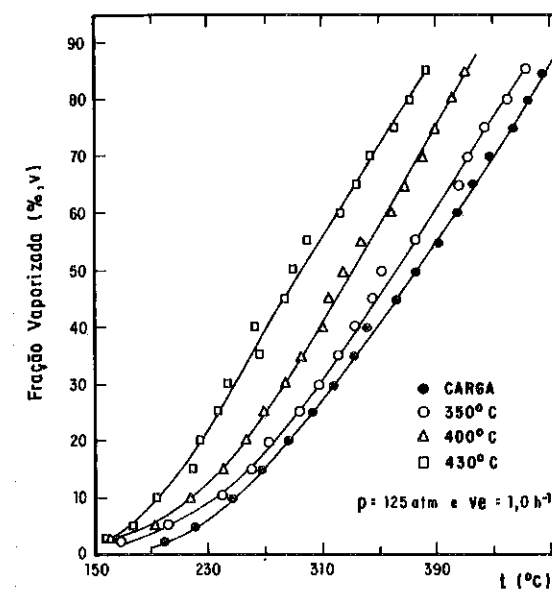


FIGURA 2 - Curva de destilação

na figura 2 e tabelas 1 e 2, respectivamente. Tomou-se como diesel o corte na faixa de destilação de 170-370°C, C₉ à C₂₀, segundo especificações (12).

Dando prosseguimento na avaliação dos catalisadores previamente selecionados para o projeto de pesquisa, (13 e 14), com o objetivo de tratar cargas pesadas, foi empregado, no presente estudo, o catalisador comercial da Shell, S-324, NiMo/Al₂O₃. Utilizou-se cerca de 2 kg de catalisador, com a composição de 2,7% de NiO e 13,2% de MoO₃, em peso, na faixa granulométrica de -150+270 mesh Tyler, superfície específica de 157 m²/g e volume de poros de 0,48 ml/g. Análise de difração de raio X, mostrou um alto grau de dispersão das fases.

A carga, os produtos hydrogenados líquidos (óleo hydrogenado) e suas frações diesel, obtidos por destilação a pressão reduzida, foram analisados quanto a: densidade (picnômetro); viscosidade (viscosímetro de bola); índice de iodo (titulação); hidrogênios aromáticos e parafínicos (RNM); relação O/H (analisador elementar); teores de enxofre (analisador Leco); teores de nitrogenados (analisador Kjeldahl); distribuição dos hidrocarbonetos, em faixas por nº de carbono (destilação simulada por cromatografia gasosa); resíduo de carbono Ramsbottom (ASTM D-524) e o nº de cetana (ASTM D-613).

O resumo desses testes encontram-se na tabela 1.

A sulfetação foi realizada a pressão de 100 atm, velocidade espacial de 0,5 g óleo/g cat. h., temperatura inicial de 200°C, por um período de 2 horas, e temperatura final de 300°C por 7,5 h. A taxa de aquecimento foi de 50°C/h.

Utilizou-se como carga líquida o óleo combustível de xisto, OC-1, classificado como óleo combustível "D" ou "BTE", originário do processo PETROSIX da PETROBRÁS, em São Mateus do Sul, PR. A curva de destilação (ASTM D-1160) do óleo, bem como outras características são apresentadas

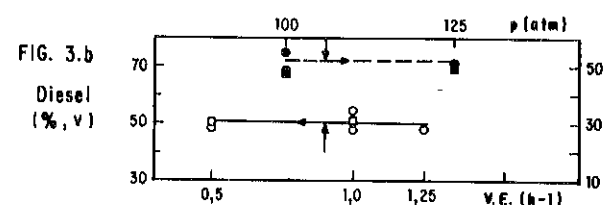
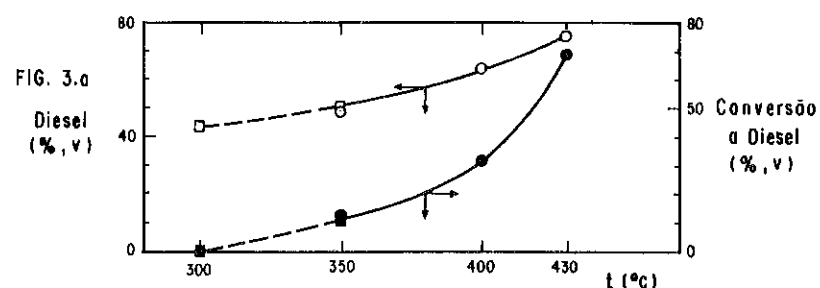


FIGURA 3 - Influência da temperatura, velocidade espacial e pressão na fração diesel do óleo hidrogenado; fração diesel na carga 45% (v/v). Fig. 3a, temperatura x diesel (\square V.E. $0,5h^{-1}$; \circ V.E. $1,0h^{-1}$); temperatura x conversão à diesel, $(f_{dT} - f_{dC})/f_{dC} \times 100$, onde f_{dT} → fração diesel no teste, f_{dC} → fração diesel na carga, (\blacksquare V.E. $0,5h^{-1}$, \bullet V.E. $1,0h^{-1}$). Fig. 3b, velocidade espacial x diesel (\square p = 125 atm, \circ p = 100 atm); pressão x diesel (\blacksquare V.E. $0,5h^{-1}$, \bullet V.E. $1,0h^{-1}$).

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa utilizando detectores de condutividade térmica, empregando-se colunas Porapak N e peneira molecular 5A.

3. RESULTADOS

Avaliou-se a influência da temperatura, velocidade espacial e pressão na obtenção da fração diesel do óleo hidrogenado, como mostrado na tabela 1 e figuras 3a e b. Observou-se aumentos significativos de diesel com a temperatura, sendo que os outros parâmetros não influenciaram sensivelmente, na faixa estudada.

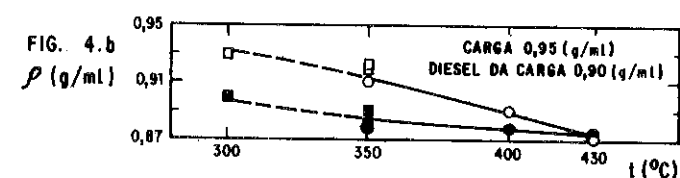
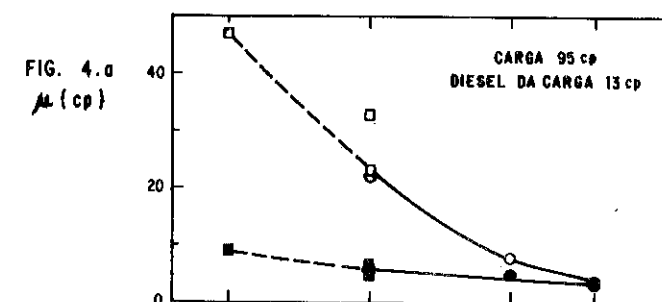


FIGURA 4 - Influência da temperatura na viscosidade e densidade a pressão de 125 atm. Fig. 4a, temperatura x viscosidade; Fig. 4b, temperatura x densidade. Óleo hidrogenado (\square V.E. $0,5h^{-1}$, \circ V.E. $1,0h^{-1}$); diesel (\blacksquare V.E. $0,5h^{-1}$, \bullet V.E. $1,0h^{-1}$).

A conversão à diesel, tomada em relação ao existente originalmente na carga, em função da temperatura, foi também mostrada na figura 3a. Observou-se que a $300^{\circ}C$ a conversão é baixa tornando-se, porém significativa a $430^{\circ}C$, quando atinge valores da ordem de 70%, (v/v).

À pressão de 125 atm e velocidade espacial de $1,0$ g óleo/g cat. h., foi avaliada a influência da temperatura no percentual, em volume, da fração vaporizada, como visto na figura 2. Constatou-se uma alta sensibilidade a temperatura em, praticamente, toda faixa estudada. Não foram observados aumentos muito significativos nas frações leves iniciais. A fração de nafta $< 170^{\circ}C$ foi dobrada, em relação a da carga, a $430^{\circ}C$, como visto na tabela 1.

Com base nos resultados obtidos acima, foram feitos acompanhamentos mais detalhados da influência da temperatura, em outras características dos produtos.

Inicialmente, acompanhou-se a influência da temperatura na viscosidade e densidade, a pressão de 125 atm, como visto na figura 4. Verificou-se que a viscosidade foi muito sensível, e inversamente proporcional, ao aumento da temperatura, principalmente para o óleo hidrogenado, figura 3a. O mesmo efeito, só que não tão acentuado, também foi observado para a densidade, figura 4b.

FIG. 5.a
Conversão
hidrogenação
de Olefinas

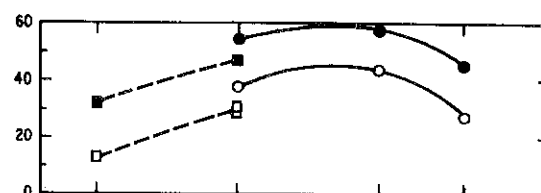


FIG. 5.b
Conversão
hidrogenação
de Aromáticos

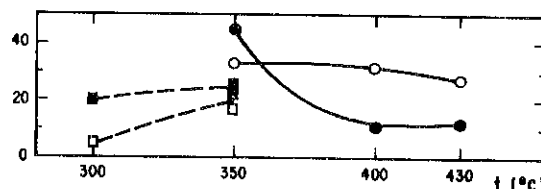


FIGURA 5 - Efeito da temperatura nas hidrogenações das olefinas e aromáticos, a pressão de 125 atm. Fig. 5a, temperatura x conversão de olefinas; Fig. 5b, temperatura x conversão de aromáticos. Óleo hidrogenado (\square V.E. 0,5h⁻¹; \circ V.E. 1,0h⁻¹), diesel (\blacksquare V.E. 0,5h⁻¹; \bullet V.E. 1,0h⁻¹).

Na figura 5, foi mostrada como a conversão na hidrogenação de olefinas e aromáticos varia com a temperatura, a pressão de 125 atm. Notou-se que a hidrogenação das olefinas tendem a passar por um máximo, em torno de 400°C, figura 5a. A hidrogenação foi maior no diesel. Já na figura 5b, observou-se, hidrogenação de aromáticos, uma tendência a crescer com a temperatura para o óleo hidrogenado. Entretanto, no diesel, evidenciou-se uma acentuada queda na hidrogenação a partir de 350°C.

Tomando como referência os dados da tabela 1; selecionou-se as condições experimentais mais promissoras, dentro dos objetivos principais do presente estudo. Foi então feita uma avaliação mais detalhada da influência da temperatura (350, 400 e 430°C), nas características dos produtos a pressão de 125 atm e velocidade espacial de 1,0 g óleo/g cat. h., como mostrado na tabela 2. Observou-se significativas remoções de enxofre tanto no óleo hidrogenado como no diesel, para todas as temperaturas. As remoções dos nitrogênios não foram tão acentuadas, sendo mínima à 350°C. A relação C/H do óleo hidrogenado foi sempre inferior a da carga, porém crescente com o aumento da temperatura. O resíduo de carbono do óleo diesel foi reduzido substancialmente em relação ao da carga sendo decrescente com o aumento da temperatura. A distribuição dos hidrocarbonetos em faixas por nº de carbono, obtidas através da destilação simulada, mostrou-se muito sensível a variação da temperatura. Foi observada uma significativa redução na temperatura dos 85% (v/v) de evaporados. Determinou-se ainda o nº de cetana, para as

TABELA 2 - Influência da temperatura a pressão de 125 atm e velocidade espacial de 1,0 g óleo/g cat. h. nas características dos produtos obtidos.

TEMP.	°C	S	N	C ₄ -HIEVES	C ₅ /C ₁₂	C ₁₃ /C ₂₀	C ₂₀ ⁺	C/H	R.C.	T. EVAP. 85% V	Nº CETANA
		% P	% P	% P	% P	% P	% P	% P	% P	°C	
Óleo hidrogenado	CARGA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	0,82	0,93	0,0	3,8	33,6	62,6	7,9	-	462	-
	8	0,13	0,63	0,0	7,7	34,2	58,1	7,1	-	453	-
	9	<0,06	0,41	0,2	16,7	41,6	41,6	7,4	-	410	-
diesel	4	0,06	0,39	0,3	27,7	50,7	21,3	7,3	-	382	-
	8	0,80	0,64	-	10,7	67,5	21,9	-	0,81	402	28
	9	<0,06	0,54	-	11,5	66,7	21,8	-	0,40	360	33
	9	<0,06	0,39	-	14,9	64,8	20,3	-	0,27	353	32
DIESEL A	-	<1,3	-	-	-	-	-	-	-	<370	>40
DIESEL B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<370	>35

OBS.: (1) Remoção de enxofre, hidrodessulfurização; (2) remoção de nitrogênios, hidrodessnitrogenação (1) e (2) são definidos = $(C_{ci} - C_{ti}/C_{ci}) \times 100$, C_{ci} = concentração na carga de i (sulfurados e nitrogênios), C_{ti} = concentração no teste de i (sulfurados ou nitrogênios); (3) resíduo de carbono Ramsbottom; (4) temperatura dos 85% (v/v) evaporados.

frações diesel dos óleos tratados e da carga. Obteve-se um importante aumento do nº de cetana, em relação ao da carga, e este não foi sensível à variação da temperatura.

Uma mistura de 1:4, de diesel dos testes 8 e 9, respectivamente, aditivada com 0,5% (v/v) de dinitrato de trietilenoglicol (DNTEG), comercialmente conhecido como alcoolita, obtendo-se assim um nº de cetana de 38.

A temperatura de 350°C, a velocidade espacial não influenciou sensivelmente as percentagens de diesel e nafta, a densidade e a viscosidade, como visto na tabela 1. Mas, nas hidrogenações de olefinas e aromáticos, efeitos significativos foram detetados, aumentando as hidrogenações com a velocidade espacial.

Os gases resultantes do processo foram analisados por cromatografia gasosa, sendo os produtos principais o CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 e em pequenas quantidades n e iso C_4 , H_2O , CO_2 e H_2S . A elevação da temperatura, acarretou aumentos na concentração de CH_4 e diminuição na de C_2H_6 e C_3H_8 , em ambos os amostradores.

No decorrer da operação foram repetidas as experiências iniciais de tempos em tempos, não tendo sido observada a desativação acentuada do catalisador, tabela 1.

Após o término da operação, os resíduos líquidos remanescentes no catalisador foram extraídos com querosene, benzeno e hexano, para então serem caracterizados quanto a superfície específica e teor residual de coque, apresentando 88 m^2/g e 4,8% (P/P), respectivamente.

4. DISCUSSÃO

Na avaliação da influência dos parâmetros experimentais, temperatura, velocidade espacial e pressão, na conversão, em volume, de diesel, constatou-se que a temperatura foi a variável de processo que mais influenciou na obtenção da fração diesel, nas faixas estudadas, figura 3 e tabela 1.

O progressivo aumento da conversão à diesel com a temperatura, evidenciou a sensibilidade desta reação a esta variável, pois foi nula a conversão a 300°C e atingiu valores de até 70% (v/v), a 430°C, figura 3a. Avaliação da influência da temperatura na fração vaporizada mostra efeitos marcantes, formação de produtos mais leves, em toda extensão da curva, figura 2. Este comportamento caracterizou um hidrocrackeamento seletivo, principalmente, da fração mais pesada da carga a diesel. A assertiva acima foi reforçada, também, na distribuição dos hidrocarbonetos em faixas de nº de carbonos, tabela 2, onde registrou-se reduções significativas dos pesados, C_{20}^+ ,

e sensíveis aumentos nas faixas intermediárias, $\text{C}_{13}/\text{C}_{20}$, majoritária na composição do diesel, e da C_5/C_{12} , para as temperaturas de 400 e 430°C. Os aumentos dos leves, < 170°C, foram significativos a 430°C, tabela 1, mas como o valor absoluto deste na carga foi pequeno, 2% (v/v), desprezou-se a sua contribuição frente ao ganho obtido no diesel (31 pontos percentuais). O hidrocrackeamento seletivo observado com o aumento da temperatura de operação era esperado, pois o processo em estudo, leito fluidizado trifásico, permite o rápido escoamento (vaporização) da fração leve, proporcionando um maior tempo de residência à fração pesada do óleo. Vários pesquisadores (1-10), também constataram que a temperatura foi a variável de processo que mais influenciou no hidrotratamento catalítico de óleo de xisto cru e de suas frações independentemente dos processos e dos catalisadores utilizados.

Como o objetivo principal do presente trabalho foi o de maximizar o diesel, o estudo da influência dos parâmetros, principalmente, da temperatura, na qualidade final deste combustível, mostrou-se de suma importância. Assim, verificou-se que a viscosidade foi muito sensível e variou inversamente com a temperatura, figura 4a e tabela 1. Houve uma acentuada redução da viscosidade, quando comparada com a da carga, em todos os experimentos, além do seu enquadramento na faixa estabelecida pelo CNP para o diesel (12 e 15), de 1,6 - 5,2 CP, na maioria dos testes. A densidade apresentou o mesmo comportamento, só que não acentuado, figura 4b e tabela 1, estando todos os resultados de diesel dentro das especificações de 0,8 - 0,9 g/cm^3 . Maiores valores de viscosidade e densidade foram obtidos com um hidrotratamento realizado na mesma unidade, condições experimentais, carga e utilizando o catalisador comercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (16).

A hidrogenação das olefinas foi maior no diesel que no óleo hidrogenado e ambas passam por um máximo na faixa de 350 a 400°C, figura 5a. A 430°C, observou-se uma queda na hidrogenação, podendo esta estar associada a um maior hidrocrackeamento como constatado nas figuras 2, 3a e 4 e tabelas 1 e 2. Esta tendência de aumentar a hidrogenação das olefinas com a temperatura de operação foi constatado em trabalhos anteriores (1-6). Já a hidrogenação de aromáticos caracterizou-se por uma tendência crescente com a temperatura, figura 5b, para o óleo hidrogenado. Entretanto, com o diesel, ocorreu uma queda abrupta da conversão, a partir de 350°C, de cerca de 4 vezes. Provavelmente, esta queda, estaria correlacionada ao hidrocrackeamento dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, com formação de compostos aromáticos mais leves (8 e 17). Acarretando assim, a redução da conversão, seletivamente para a fração diesel. Os ganhos na hidrogenação de aromáticos para o NiMo, neste trabalho, foram superiores aos obtidos com o CoMo (16), pa

ra as mesmas condições. Um aumento da aromatização com a temperatura, utilizando frações leves do Xisto, foi observada (8 e 17) em leito fluidizado bifásico, e catalisador comercial NiMo.

A relação C/H do óleo hidrogenado foi sempre inferior a da carga, porém crescente com o aumento da temperatura, indicando uma redução das hidrogenações, tabela 2.

As remoções de enxofre mostraram-se muito significativas, tabela 2, situando-se dentro das faixas apresentadas em outros trabalhos (1-10). Para o óleo hidrogenado, observou-se um aumento das remoções com a temperatura, o que era de se esperar. As remoções dos nitrogenados, não foram muito acentuadas, encontrando-se em níveis iguais e/ou inferiores aos obtidos nos processos utilizando catalisadores de NiMo (1-10), conhecido pela sua alta seletividade na hidrodessnitrogenação. A instabilidade apresentada no diesel, devido a coloração e ao odor, facilmente perceptíveis, provavelmente estaria relacionada a esses teores residuais.

O resíduo de carbono, nos óleos diesel, foram reduzidos substancialmente, tabela 2, sendo decrescente com o aumento da temperatura, indicando um maior hidrocraqueamento dos aromáticos polinucleados, prováveis precursores destes resíduos. Estes dados devem ser tomados com cuidado quando comparados ao do diesel padrão, tabela 2, porque não foram determinados nos 10% (P/P) finais de destilação.

As qualidades de ignição do óleo diesel produzido neste estudo, foram determinadas pelo nº de cetana, tabela 2, obtendo-se aumentos importantes em comparação ao do diesel da carga. Estes, no entanto, não se mostraram sensíveis a temperatura. Esperando-se que o diesel produzido a temperaturas mais altas, tivesse desempenho inferior, em função dos resultados das hidrogenações dos aromáticos e olefinas discutidos anteriormente, pois o nº de cetana varia inversamente com a concentração destes compostos. Felizmente, esta previsão não se confirmou e foram produzidos 64 e 76% (v/v) de diesel, similares ao B, à 400 e 430°C, respectivamente. Estudo realizado de hidrotratamento em duas etapas (6), em condições semelhantes, utilizando o óleo de xisto cru e catalisador comercial NiMo, enquadraram 70% (v/v) como diesel (100 à 380°C), com um nº de cetana de 31. Uma comparação grosseira dos resultados aqui apresentados com os citados acima, indicam que os diesel produzidos não diferiram muito entre si.

A velocidade espacial influenciou nas hidrogenações das olefinas e aromáticos, figura 5 e tabela 1. Os aumentos nas hidrogenações com a velocidade espacial, podem ser explicados devido a uma melhor fluidização do leito, minimizando os efeitos difusivos, sobrepujando assim a redução dos contatos

catalisador-reagentes acarretados pelo menor tempo de residência.

Quanto ao catalisador, observou-se significativa queda da superfície específica de cerca de 3/5 da original com formação de 4,8% (P/P) de coque. Estes efeitos, provavelmente, foram devidos as características específicas da carga pesada utilizada, destacando a real necessidade de se desenvolverem estudos visando a regeneração contínua do catalisador, possível em reatores fluidizados.

Finalmente, aditivou-se mistura de diesel de 1:4 dos testes 8 e 9, respectivamente, com 0,5% (v/v) de DNTEG, teor este viável comercialmente (18 e 19), obtendo-se um aumento significativo, elevando o nº de cetana para próximo ao do diesel A, tabela 2. Os ganhos mostrado neste trabalho com DNTEG encontram-se na faixa dos obtidos para os derivados de petróleo (18 e 19).

Sendo o óleo diesel, o derivado determinante do volume de petróleo importado, a sua faixa de destilação encontra-se atualmente muito flexível sendo especificada somente a temperatura máxima dos 85% (v/v) evaporados. Como os óleos diesel obtidos neste estudo, principalmente a 430°C, apresentaram características mais leves, observadas nas distribuições, em faixas, dos hidrocarbonetos e nas reduções das temperaturas dos 85% (v/v) evaporados, tabela 2. Por isso, uma extensão da faixa de destilação na obtenção de diesel, caberia dentro deste contexto. Estudo recente (7), de hidrotratamento, em duas etapas, do óleo combustível de xisto utilizando catalisador comercial NiMo, enquadrou cerca de 94% (v/v) do produto final com características de diesel B, para uma faixa de destilação de 69-419°C. Uma extrapolação dos resultados do presente trabalho, para a citada faixa de destilação acima, enquadraria em diesel 84 a 95% (v/v), para as temperaturas de 400 e 430°C, respectivamente. Assim, praticamente todo o óleo hidrogenado poderia ser maximizado em diesel B, sem grandes comprometimentos das suas qualidades (7), principalmente as de ignição, pois estas podem ser corrigidas com a utilização de aditivo.

5. CONCLUSÃO

O hidrotratamento catalítico de óleo combustível de xisto, na unidade piloto contínua de leito fluidizado trifásico, apresentou um excelente desempenho, comparando-se ao de leito fixo. A temperatura foi a variável de processo mais importante. Atingiram-se conversões à diesel de até 70% (v/v). Os compostos nitrogenados foram parcialmente removidos e houve uma remoção praticamente total dos sulfurados. Os óleos diesel produzidos apresentaram características de diesel B. Estes óleos mostraram-se sensíveis ao aditivo DNTEG, obtendo-se o nº de cetana semelhante ao do diesel A.

6. AGRADECIMENTOS

Ao FIPEC, cujo apoio financeiro permitiu a execução do projeto de pesquisa, hidrotratamento de cargas pesadas, do qual faz parte o presente trabalho. A PETROSIX/PETROBRÁS e a SHELL DO BRASIL pelo fornecimento do óleo e catalisador empregados, respectivamente. Pelo suporte técnico nas realizações das análises; NPPN/UFRJ (RNM), INT (nitrogenados), COPENE (sulfurados), CNRS/França (C e H), e ao CENPES/PETROBRÁS, através do SEMOT/DIPRO (nº de cetana), SETAV/DIQUIM (resíduo de carbono) e SEACAT/DICAT (destilação simulada). A equipe técnica do grupo de reator e cinética aplicada, do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1) CUNHA, P. et alii. Hidrogenação da fração pie a 371°C de óleo de xisto do Irati. Boletim Técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 15(4): 413-433, out./dez. 1972.
- 2) FIGUEIREDO, A.M.P. et alii. Hidrogenação dos cortes pie a 371°C provenientes de óleos de xisto obtidos em duas condições de retortagem. Boletim Técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 16(3): 155-168, jul./set. 1973.
- 3) SILVA, M.I.P.. Hidrogenação catalítica de frações de óleo de xisto em reator de leito fluidizado. Rio de Janeiro, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1980. 131 p.
- 4) MARTIGNONI, W.P.. Hidrogenação catalítica de óleo de xisto em reator de leito fluidizado II. Rio de Janeiro, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1981. 332 p.
- 5) CARMO, R.W.. Hidrotratamento de óleo de xisto em reator de leito fluidizado. Rio de Janeiro, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1981. p.
- 6) CORRÊA, N.F. & VALLE, A.A.F.. Hidrotratamento do óleo de xisto. Rio de Janeiro, Relatório 321 - CENPES/PETROBRÁS, 1982. 193 p.
- 7) VALLE, A.A.F. & CORRÊA, N.F.. Hidrotratamento do óleo combustível de xisto (OC-1) e do efluente líquido do coqueamento retardado do OC-1. Rio de Janeiro, Relatório 487 - CENPES/PETROBRÁS, 1984. 41 p.
- 8) CORRÊA, N.F. et alii. Refinação de óleo de xisto do Irati. Boletim Técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 27(4): 311-321, out./dez. 1984.
- 9) VAN TRIESEM, R.P. et alii. L.C. Fining up grades heavy crudes. Hydrocarbon Processing, 107-111, may. 1979.
- 10) QUINZEY, D.N. et alii. Combined Liquid and Vapor-Phase Hydrocracking of Heavy Oil. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 47: 418-420, aug. 1969.
- 11) SCHMAL, M. et alii. Hidrogenação de óleo de xisto. Rio de Janeiro, Relatório ET-11051 - COPPETEC/COPPE/UFRJ, 1985. 30 p.

- 12) PARAH, M.A.. Combustíveis. Rio de Janeiro, Caracterização do petróleo e seus produtos - PETROBRÁS, 1979. 120 p.
- 13) CARPENTER, N.C. & COTTINGHAM, P.L.. Evaluation of catalysts for hydrogenation Shale Oil. In: Report of Investigations 5533. Bureau of Mines, 1959.
- 14) FROST, C.M. et alii. Hydrogenating Shale Oil and Catalytic Cracking of hydrogenated stock. In: Report of Investigations 5574. Bureau of Mines, 1960.
- 15) CENPES. Manual de Produtos de Petróleo. Rio de Janeiro, PETROBRÁS, 1982. 100 p.
- 16) SILVA, M.I.P. et alii. Hidrocraqueamento de óleo de xisto. In: Congresso Brasileiro de Energia, III. Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1984. p. 322-330.
- 17) DO CARMO, R.W. & SCHMAL, M.. Reações Químicas no Hidrotratamento catalítico de óleo leve de xisto com NiMo. In: Seminário de Catálise, 29. São Paulo, 1983. Anais. São Paulo, IBP, 1983. p. 121-131.
- 18) IMBUZEIRO, R.A. et alii. Avaliação do dinitrato de trietilenoglicol como aditivo para óleo diesel B. Rio de Janeiro, Relatório 14/85 - CENPES/PETROBRÁS, 1985. 27 p.
- 19) BORN, C.F. & IMBUZEIRO, R.A.. Avaliação de Nitrato de 2-etil-hexila como melhorador de ignição para álcool e óleo diesel. Rio de Janeiro, Relatório 03/85 - CENPES/PETROBRÁS, 1985. 29 p.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SULFURACION Y REOXIDACION
EN LA DISPERSION DE LA FASE SOPORTADA DE CATALIZADORES DE HDS
CORRELACION ENTRE QUIMISORCION DE MOLECULAS SONDAS Y CARACTERIZACION
POR XPS E ISS

- . Simón YUNES ¹
- . Ricardo PRADA SILVY ²
- . Arnedo ARTEAGA ³
- . Paul GRANGE ⁴
- . Bernard DELMON ⁵

RESUMEN

Se muestra en este trabajo, que correlaciones entre medidas de quimisorción de NO, CO, O₂, NH₃ y análisis físico químico por XPS e ISS, pueden ayudar a la identificación de las fases soportadas de los catalizadores de hidrotratamiento y que la técnica de quimisorción puede revelar modificaciones estructurales superficiales que ocurren en función de diversos tratamientos como la sulfuración o la reoxidación.

ABSTRACT

Correlation between chemisorption of probe molecules (NO, CO, O₂, NH₃) and physicochemical characterization by XPS and ISS allow to identify supported phase in HDS catalysts. Chemisorption studies in certain cases allow to monitor structural changes which occurs during sulphidation and reoxidation pretreatment in HDS catalysts.

1.- INTRODUCCION

A partir de un catalizador industrial se ha preparado dos series de catalizadores. En la primera serie (catalizadores sulfurados) se ha estudiado la temperatura de sulfuración con una mezcla H₂-H₂S. En la segunda, la temperatura de regeneración (catalizadores reoxidados) de un catalizador previamente sulfurado en condiciones standard a 400 °C, constituye el

¹ Licenciado en Química, MICROMERITIES, U.S.A.

² Licenciado en Química, UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN, BELGICA

³ Ingeniero Químico, UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN, BELGICA

⁴ Doctor, UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN, BELGICA.

⁵ Doctor Profesor, Jefe del Grupo de Catálisis, UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN, BELGICA.

parámetro estudiado.

En estas dos series se han comparado los resultados de quimisorción de NO, CO, O₂ y NH₃ con análisis superficial por XPS o ISS para evaluar la potencialidad de análisis de quimisorción sobre fases sulfuradas y óxidas para la identificación de la naturaleza de las fases superficiales.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 CATALIZADOR : Se ha empleado un catalizador de origen industrial CoMo/γAl₂O₃ (PROCATALYSE HR 306). La composición en peso de cobalto y molibdeno expresado como CoO y MoO₃ es de 3 y 14 % respectivamente, la superficie específica es de 195 m²g⁻¹.

2.2 CONDICIONES DE PRETRATAMIENTO : Dos parámetros han sido estudiados. La influencia de la temperatura de sulfuración y la temperatura de reoxidación después de sulfuración en condiciones standard. Se describe a continuación, las condiciones experimentales utilizadas:

Sulfuración: 2 gramos del catalizador fueron calentados a 400 °C a una velocidad de 15 °C.min⁻¹ en flujo de argón (42 L.h⁻¹). Una vez establecida la temperatura, se introdujo al reactor una mezcla gaseosa 15%vol. H₂S en H₂-H₂S (6 L.h⁻¹) a presión atmosférica, por espacio de 4 horas. Para las muestras sulfuradas a temperaturas elevadas, luego de que la mezcla sulfurante ha sido puesta en contacto con el catalizador a 400 °C, se incrementó la temperatura a velocidad de calentamiento programada (15 °C.min⁻¹) hasta alcanzar la temperatura de sulfuración deseada y posteriormente se mantuvo isotérmicamente durante 4 horas. Finalmente, los catalizadores sulfurados se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente en flujo de argón. Una porción de la muestra fue extraída del reactor en atmósfera de argón y almacenada en frascos que contienen iso-octano, con el objeto de evitar la oxidación del catalizador al contacto con el aire antes de llevarse a cabo los análisis de caracterización físico-química (1).

Reoxidación: Los catalizadores se sulfuraron previamente a 400 °C en las mismas condiciones standard (400 °C, 15% H₂-H₂S, 4 h). La reoxidación se efectuó empleando una mezcla gaseosa 15% en volumen de oxígeno en nitrógeno (12 L.h⁻¹). Se llevó a cabo el calentamiento de la muestra en presencia de la muestra gaseosa, a una velocidad de 10 °C.min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura de reoxidación deseada (400-700 °C) y luego se mantuvo, en estas condiciones, la temperatura durante 20 horas. Posteriormente, se disminuyó gradualmente el flujo de nitrógeno y se hizo pasar aire seco durante 5 horas. Una vez finalizado este período, el catalizador se dejó en

friar en corriente de N_2 .

2.3 CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA :

Las áreas superficiales (S_{BET}) de los catalizadores tanto sulfurados como reoxidados a diferentes temperaturas, fueron determinadas por la adsorción de N_2 medida volumétricamente.

Los análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), fueron llevados a cabo en un espectrómetro (Vacuum Generator ESCA III). Las muestras sulfuradas fueron prensadas bajo iso-octano en cúpulas de 6 mm e introducidas dentro de la cámara de preparación del espectrómetro bajo un menisco del mismo solvente. Las muestras reoxidadas fueron preparadas de la misma manera que las sulfuradas pero en ausencia del solvente puesto que no hay, en este caso, necesidad de evitar la contaminación por el oxígeno. La fuente excitante empleada es la radiación $K\alpha$ del aluminio ($E = 1486.8$ eV). Se reporta en este trabajo únicamente las variaciones de las intensidades de las señales Co_{2p} y Mo_{3d} relativas a la señal del Al_{2p} . No se discutiran las energías de enlace.

Los catalizadores sulfurados a diferentes temperaturas, fueron analizados por Espectroscopía de Iones difundidos (ISS) empleando un espectrómetro Kratos 515. Las muestras fueron preparadas e introducidas dentro de la cámara de preparación del espectrómetro de la misma manera como se realizó en los análisis XPS. El haz de iones incidentes es el $^4He^+$ con una energía de impacto de 1 KeV y una corriente entre 10 y 20 nA. El diámetro del haz puntual es de 350 μm . Dado a que el ISS es sensible a una sola capa de la superficie del catalizador, el producto de la intensidad relativa (I_{Mo}/I_{Al})_{ISS} por la superficie específica (S_{BET}) puede ser aceptada como una aproximación proporcional a la superficie de las especies de molibdeno dispersadas en el soporte.

Quimisorción de moléculas sondas : Las medidas volumétricas de quimisorción de diferentes moléculas sondas (NO , CO , O_2 , NH_3) se llevaron a cabo en un equipo automático Micromerítico (Digisorb 2800) que permite mediante tratamiento en alto vacío in situ de determinar la quimisorción reversible e irreversible. En todos los casos, una cantidad de 0.3 gramos fue colocada en una celda de vidrio perfectamente calibrada.

Para las muestras sulfuradas se tomaron algunas precauciones adicionales. Se resulfuraron in situ a 400 °C durante 1 h con una mezcla 15% H_2-H_2S (6 L.h⁻¹), se purgaron con He durante 0.5 h y se desgasificaron a la misma temperatura en alto vacío durante 4 h. Posteriormente se en-

friaron a -78 °C y, a esta temperatura, se determinó la cantidad total de O_2 adsorbido a 30 torr, hasta alcanzar el equilibrio (cantidad total). Después se desgasificaron a la misma temperatura durante 0.5 h, y de nuevo se realizó una segunda adsorción de O_2 , las mismas condiciones (cantidad reversible). Este método, desarrollado por Emmett y Brunauer (2), se representa esquemáticamente en la figura 1. Es evidente que la diferencia entre la primera isoterma (cantidad total) y la segunda (cantidad reversible), en la región de presiones de equilibrio donde ambas son esencialmente paralelas, determina la cantidad irreversiblemente quimisorbida. Una vez terminado el test de quimisorción de O_2 la muestra se desgasifica en alto vacío a 400 °C durante 4 h. Teniendo en cuenta que una oxidación parcial de la superficie del catalizador podría ocurrir durante el test de quimisorción de O_2 , se efectuó una nueva resulfuración en las mismas condiciones experimentales señaladas arriba. Posteriormente, se desgasificaron en alto vacío a 400 °C durante 4 h y se enfriaron a temperatura ambiente. En estas condiciones se introdujeron 30 torr de NO hasta alcanzar el equilibrio. Siguiendo el mismo procedimiento de los dos isotermos con O_2 se determinó la cantidad reversible y por consiguiente la irreversible de NO. Posteriormente, se realizaron los tests de quimisorción de CO y NH_3 en las mismas condiciones experimentales que para el NO.

Para los catalizadores reoxidados (segunda serie) se realizó únicamente quimisorción de NO.

3.- RESULTADOS

El contenido de molibdeno medido por absorción atómica tanto para la serie de catalizadores sulfurados como para los reoxidados no varía en función de la temperatura de pretratamiento. Estos resultados indican que no hay pérdida de molibdeno por sublimación durante el calentamiento de las muestras.

La superficie específica permanece estable ($195 m^2.g^{-1}$) después de sulfurar o reoxidar los catalizadores a temperaturas menores de 600 °C. Para el catalizador sulfurado a 650 °C o reoxidado a 700 °C, un decrecimiento del área superficial es observado ($170 m^2.g^{-1}$). En el catalizador sulfurado a 800 °C, la pérdida de superficie específica producida es mucho más pronunciada ($130 m^2.g^{-1}$).

3.1 XPS : En la figura 2a y 2b, se representan las variaciones de las intensidades relativas Co_{2p}/Al_{2p} y $Mo_{3d}(S_{2s})/Al_{2p}$ para la serie de catalizadores sulfurados a diferentes temperaturas. Se observa que en el domi-

FIGURA 1

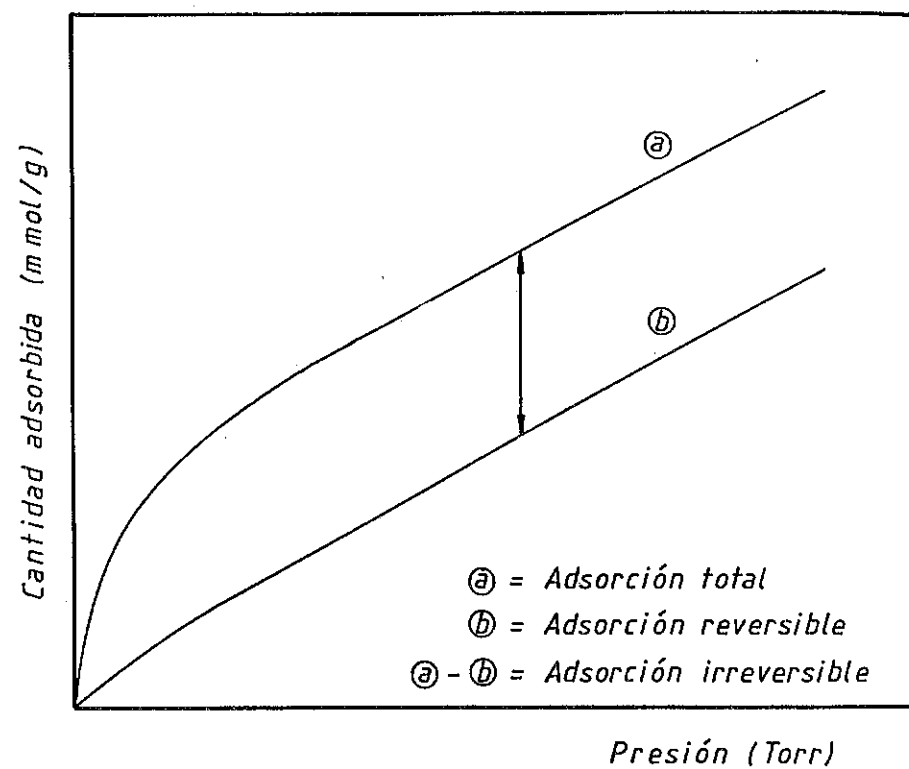
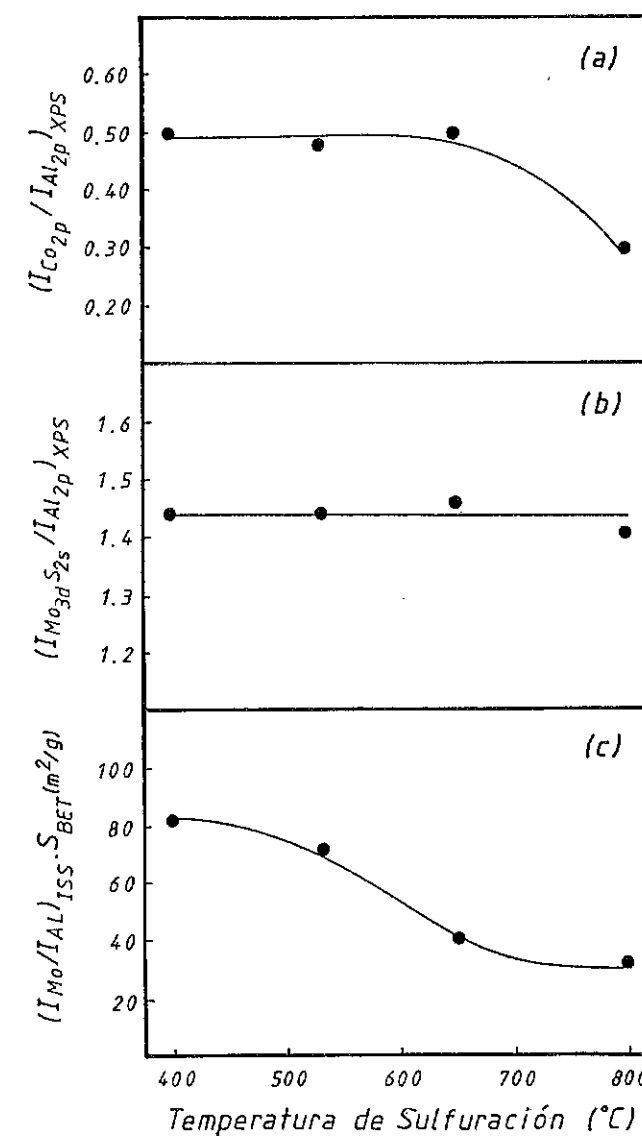


FIGURA 2



nio de temperatura estudiado, el valor de la intensidad relativa para el molibdeno permanece constante. Se puede apreciar en el caso del cobalto la misma tendencia que en el molibdeno, con la excepción del catalizador sulfurado a 800 °C en el cual se observa un fuerte decrecimiento del valor de la intensidad relativa.

Para la serie de catalizadores reoxidados a diferentes temperaturas los valores de las intensidades relativas Co_{2p} y Mo_{3d} se representan en las figuras 4a y 4b. A temperaturas de reoxidación mayores de 500 °C, se puede apreciar una muy débil disminución de la intensidad relativa $\text{Co}_{2p}/\text{Al}_{2p}$. En el caso del molibdeno, la intensidad relativa $\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p}$ permanece casi constante a temperaturas de reoxidación menores de 600 °C. En el catalizador reoxidado a 700 °C, un aumento de la señal de molibdeno es observable.

3.2 ISS : En la figura 2c, se reportan los valores del producto $(I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}})_{\text{ISS}} \cdot S_{\text{BET}}$ en función de la temperatura de sulfuración. Una disminución progresiva de la dispersión de las especies de molibdeno puede ser observada cuando se incrementa la temperatura de sulfuración por encima de 400 °C.

3.3 QUIMISORCION DE MOLECULAS SONDAS : En las figuras 3a y 3b, se representan las cantidades de NO y CO adsorbidas irreversiblemente (expresadas como, volumen de gas adsorbido en cm^3 y/o μmol , por gramo de catalizador medidas en condiciones normales) en función de la temperatura de sulfuración. Se puede apreciar que las cantidades de NO y CO adsorbidas, para las muestras sulfuradas a temperaturas entre 530 y 650 °C, disminuyen ligeramente. Para el catalizador sulfurado a 800 °C, la capacidad de adsorción para ambas moléculas sondas disminuye fuertemente. Cabe destacar que las cantidades de CO adsorbidas son de un orden de magnitud inferior respecto a las cantidades de NO adsorbido.

Las cantidades de oxígeno adsorbido irreversiblemente para catalizadores sulfurados a diferentes temperaturas se presentan en la figura 3c. Una disminución progresiva de las cantidades de oxígeno adsorbido a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración es observada.

Para la serie de catalizadores reoxidados a diferentes temperaturas se reportan los resultados de quimisorción de NO en la figura 4c. Se pue

FIGURA 3

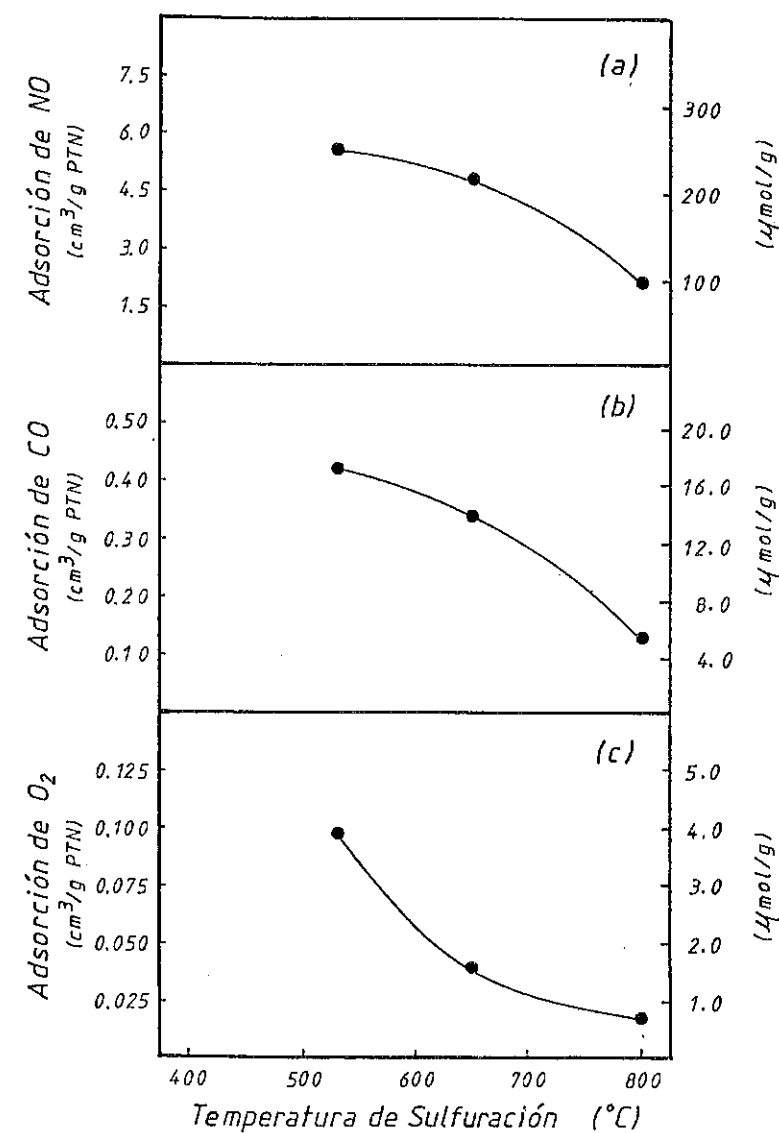
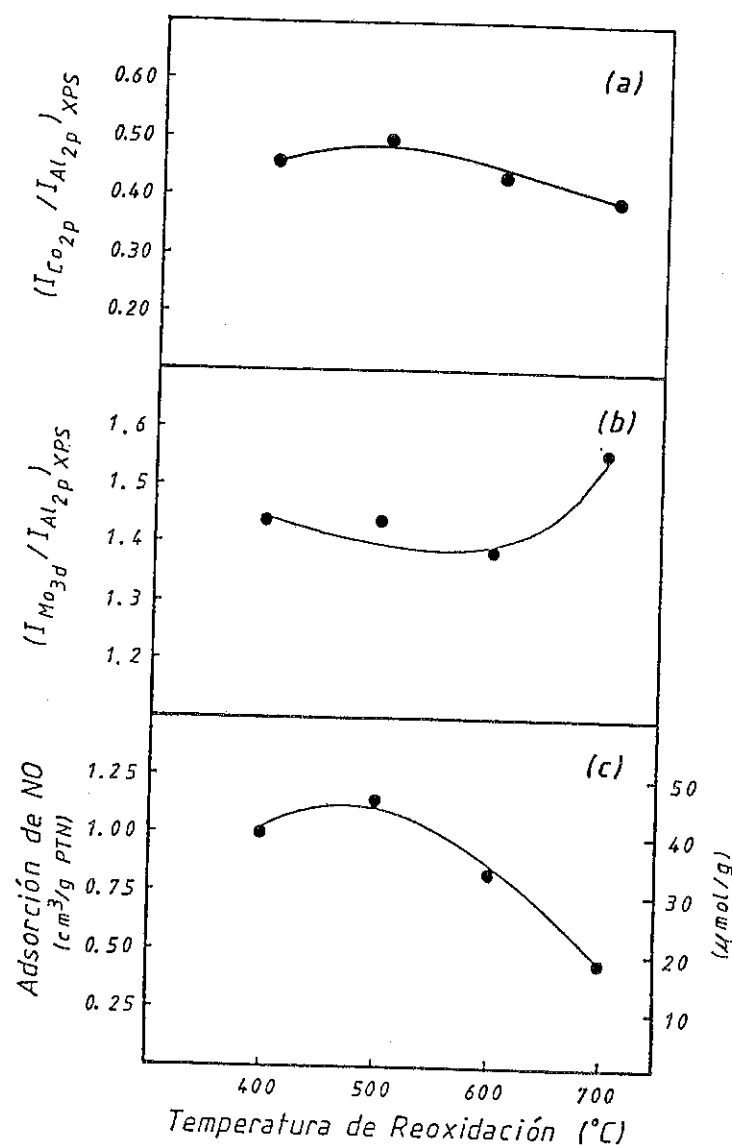


FIGURA 4



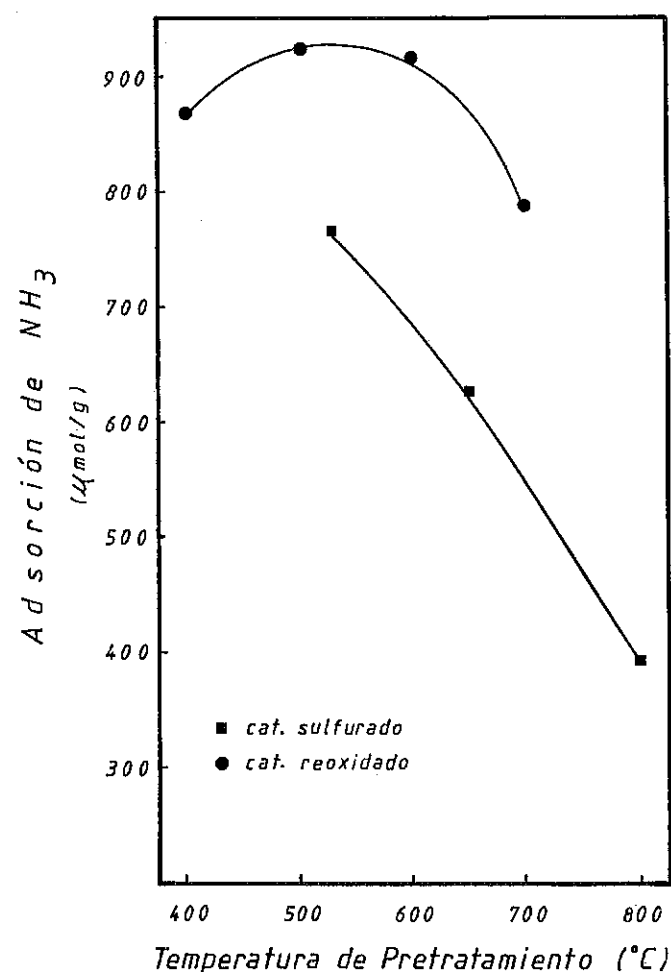
se nota, que las cantidades de NO adsorbido para catalizadores en forma oxidada son 10 veces inferiores que en aquellas observadas cuando los catalizadores se encuentran en estado sulfurado. A temperaturas de reoxidación entre 400 y 500 °C, la capacidad de adsorción varía débilmente mientras que a temperaturas de reoxidación superiores, se observa una disminución progresiva del volumen de NO quimisorbido.

En la figura 5, se representan las cantidades de NH_3 adsorbidas irreversiblemente tanto para la serie de catalizadores sulfurados como para los reoxidados a diferentes temperaturas. Se observa un decrecimiento de la acidez superficial a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración. Se puede notar que para los catalizadores reoxidados, la acidez es ligeramente mayor que en los sulfurados. Para catalizadores reoxidados a temperaturas menores de 600 °C, las cantidades de NH_3 adsorbido permanece constante, sin embargo para la muestra reoxidada a 700 °C una ligera disminución de la acidez superficial es observada.

4.- DISCUSION

4.1 CATALIZADORES SULFURADOS : Los resultados de XPS para catalizadores sulfurados a diferentes temperaturas presentados en las figuras 2a y 2b, mostraron que en el caso del molibdeno, la intensidad relativa $Mo_{3d}(2s)/Al_{2p}$ no varía en el dominio de temperatura estudiado. En trabajos anteriores (3) se efectuó un estudio estadístico detallado de distribución de tamaño de partículas el cual fue llevado a cabo a partir de imágenes obtenidas por microscopía electrónica a alta resolución (HREM) para esta serie de catalizadores. Estos análisis mostraron que los cristales de MoS_2 aumentan tanto en tamaño como en número de capas cuando el catalizador se somete a temperaturas de sulfuración elevadas. En el catalizador sulfurado a 400 °C se observó una población de cristallitos de MoS_2 que contienen 1 a 2 capas las cuales están separadas por una distancia de 6 Å; mientras que en la muestra sulfurada a 800 °C el número de capas promedio observada es aproximadamente 8 a 10 (4). Mismas observaciones han sido mencionadas por R. Candia et al (5). Estos resultados explican satisfactoriamente la disminución progresiva de la dispersión de las especies de molibdeno observada en los análisis ISS presentados en la figura 2c. Sin embargo, sobre la base de estas observaciones, nuestros resultados de XPS pueden ser explicados teniendo en cuenta que la profundidad de análisis alcanza varias decenas de Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) (la contribución a la señal de XPS de una capa de espesor igual al recorrido libre

FIGURA 5



medio de los fotoelectrones 3d emitidos, representa un 63% de la señal registrada) (6). Por otra parte, la sinterización del soporte observada en los análisis de superficie específica compensaría en parte la disminución de la intensidad del molibdeno producida por el aumento del tamaño de los cristales. En el caso del cobalto se observó la misma tendencia que en el molibdeno para los catalizadores sulfurados a temperaturas menores de 650 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, para el catalizador sulfurado a 800 $^{\circ}\text{C}$ se observó un de crecimiento fuerte de la intensidad relativa $\text{Co}_{2p}/\text{Al}_{2p}$. Una posible explicación sería, el hecho de que la sinterización del soporte podría ocluir una porción de la espinela del CoAl_2O_4 , haciéndola inaccesible a los fotoelectrones emitidos por la fuente de rayos X y que la concentración en CoAl_2O_4 disminuye por migración inversa del cobalto fuera de la espinela (7-9).

Las figuras 3a y 3b indicaron que la capacidad de adsorción tanto en NO como en CO disminuía débilmente para los catalizadores sulfurados a 530 y 650 $^{\circ}\text{C}$ y fuertemente para el catalizador sulfurado a 800 $^{\circ}\text{C}$, es bien conocido en la literatura que el NO y el CO se adsorben fuertemente sobre los sitios, tanto de cobalto como de molibdeno en estado sulfurado (10-12).

Existen discrepancias en la literatura, en las capacidades de adsorción de NO y CO, y eso depende en gran parte de las condiciones de preparación de las muestras (estado de sulfuración o de reducción) y de las condiciones experimentales de medida (temperatura, tipo de análisis estático o dinámico). Es notable que la cantidad de NO adsorbida es mucho mayor que la de CO, como ya se ha notado anteriormente (13) pero varían de la misma manera.

Comparando las cantidades de NO y CO adsorbidas en el catalizador sulfurado a 530 $^{\circ}\text{C}$, se observa que el número de moléculas de NO quimisorbidas es aproximadamente 14 veces mayor que la de CO. Estos resultados sugieren que la adsorción del NO es mucho más selectiva que la del CO dado a que el área ocupada por cada molécula de CO y NO es aproximadamente la misma (14,15). Esta tendencia sigue la observada para la dispersión del cobalto medida por XPS (casi no se detectaba el cobalto por ISS).

Fuerte disminución de la adsorción observada en ambas moléculas son para la muestra sulfurada a 800 $^{\circ}\text{C}$ podría ser explicada por la sinterización de las especies sulfuradas tanto de cobalto como de molibdeno.

Un análisis de Microscopía Analítica de electrones dispersados (AEM)

revelaron la presencia de agregados de C_2S_6 en la muestra sulfurada a 800 °C (7). Por otra parte, estudios de IR en esta misma muestra (utilizando NO como molécula sonda) y realizados en nuestro laboratorio, muestran una disminución de la intensidad del NO adsorbido para ambos sulfuros. en comparación al catalizador sulfurado a 530 °C (7).

Los resultados de quimisorción de O_2 , presentados en la figura 3c, mostraron una disminución progresiva del volumen de O_2 adsorbido al aumentar la temperatura de sulfuración. La capacidad de quimisorción de O_2 presenta una tendencia similar a aquella observada en el análisis ISS, de la figura 2b. Varios investigadores (12,16) han reportado que la presencia del promotor (Co o Ni) en catalizadores que contienen una relación Co o Ni / Mo ≤ 0.5 no modifican las cantidades de O_2 adsorbidas respecto a un catalizador que contiene Mo/ γ - Al_2O_3 en estado sulfurado.

En nuestro caso, la composición Co/Mo en el catalizador es igual a 0.4, por tanto el O_2 se adsorbe preferencialmente sobre el MoS_2 . La disminución de la capacidad de adsorción de oxígeno a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración puede ser explicada por la sinterización de los pequeños cristallitos del MoS_2 . Cabe destacar que la capacidad de O_2 adsorbido es 4 y 40 veces menor que la observada para el CO y el NO respectivamente. Es reportado en la literatura que una molécula de oxígeno adsorbido ocupa un área 4 veces mayor que el área ocupada por una molécula de NO o CO (14).

Estas observaciones implicarían que la adsorción de O_2 es mucho menos selectiva que la adsorción tanto del CO como la del NO.

4.2 CATALIZADORES REOXIDADOS : En la figura 4a, se ha mostrado que la intensidad relativa (I_{Co}/I_{Al}) del cobalto disminuye muy levemente cuando los catalizadores son reoxidados a temperaturas superiores a 500 °C.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) de estos catalizadores muestran un aumento de la concentración de especies cobalto tetraédricamente coordinadas en un entorno de oxígeno (17). Por tanto, la disminución de la señal XPS se puede explicar por la migración de los átomos superficiales de cobalto hacia las capas interiores del soporte, donde se situarían en sitios tetraédricos de oxígeno formando una estructura de tipo espinela ($CoAl_2O_4$). Dicho efecto de migración del cobalto debe ser mayor cuanto más alta sea la temperatura de reoxidación. Una disminución paralela del cobalto superficial ha sido también observada durante la preparación de catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ cuando son sometidos a temperaturas de

calcinación elevadas (18,19,20).

El aumento de la señal XPS del Mo a temperaturas de reoxidación por encima de 600 °C (figura 4b) se puede explicar en términos de una dispersión más eficaz de las fases oxídicas del Mo formadas a partir de la reoxidación de MoS_2 . A esas temperaturas la presión de vapor del MoO_3 es importante de tal forma que la superficie libre del soporte podría acomodar una parte del Mo presente con un grado de dispersión más elevado que en el estado sulfurado.

La extensión de la quimisorción irreversible de NO sobre los catalizadores reoxidados a diferentes temperaturas (figura 4c) sigue un comportamiento paralelo a la concentración superficial relativa de iones Co^{+2} , ($I_{Co_{2p}}/I_{Al_{2p}}$). Este resultado es esperado debido a que en los catalizadores en forma oxídica los iones Mo se encuentran en estado de oxidación +6 (energía de enlace Mo_{3d} , 232.9 y 235.5 eV, como en el MoO_3), los cuales no quimisorben NO (21,22). Además, la quimisorción de NO está usualmente relacionada a la presencia de cationes superficiales en coordinación octaédrica (22,23). Es evidente que a medida que aumenta la temperatura de reoxidación la concentración superficial de iones Co^{+2} octaédricamente coordinados disminuye. El efecto de disminución de la quimisorción de NO con el decrecimiento de los iones Co_{oct}^{+2} , ha sido observado muy recientemente en catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ en los cuales se sustituyó una fracción de los iones Co^{+2} por Zn^{+2} . En estos catalizadores, doblemente promovidos, el Zn^{+2} está tetraédricamente coordinado mientras que el Co^{+2} se encuentra preferencialmente en coordinación octaédrica. Ello ha permitido seguir la evolución de iones Co^{+2} octaédricos en catalizadores con muy bajo contenido de cobalto. (24)

4.3 EVOLUCION DE LA ACIDEZ EN FUNCION DEL PRETRATAMIENTO : Comparado con el catalizador fresco (HR 306 óxido) se confirma que la acidez del catalizador sulfurado a baja temperatura es levemente menor (25). Se observa además que la acidez disminuye cuando se sulfura a alta temperatura. Al contrario, el efecto es más notable cuando se reoxida un catalizador sulfurado en condiciones standard, eso podría ser atribuido a la presencia de sulfatos superficiales que ha sido evidenciado por IR y por XPS (17). Más detalle de la interpretación podrán ser obtenidos por TPD de NH_3 y medidas de IR.

5.- CONCLUSIONES

La técnica de quimisorción es muy valiosa para la caracterización -

superficial de catalizadores de hidrotratamiento utilizando moléculas sondas como NO, CO, O₂, y se puede corroborar estos datos con los obtenidos por las medidas de caracterización superficial tales como XPS e ISS.

Se ha mostrado que para catalizadores sulfurados tanto el NO como el CO, valoran los átomos de cobalto y de molibdeno de superficie; mientras que, el O₂ se quimisorbe selectivamente sobre el Mo.

En el caso de catalizadores reoxidados, el NO valora principalmente los átomos Co⁺² en entorno octaédrico de oxígeno.

Sin embargo, hay que precisar que estas moléculas sondas son más selectivas a la superficie que en el análisis XPS que analiza varias capas superficiales (en oposición con el ISS que permite analizar la primera capa).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al "Service de Programmation de la Politique Scientifique", de Bélgica, por su soporte al laboratorio belga.

Se agradece al "Centro de Formación y Adiestramiento Petrolero y Petroquímico" (CEPET-VENEZUELA) y a la "Universidad del Zulia" (LUZ-VENEZUELA) por el soporte financiero de R. PRADA SILVY y A. ARTEAGA, respectivamente.

Se agradece al Dr. J.L.G. Fierro, por su ayuda científica.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) PRADA SILVY, R. et al. 9° Simp. Ibero-Americano de Catálisis p. 1141 - 1984
- (2) EMMETT & Brunalier S. Journal Am. Chem. Soc. 59, 1937
- (3) PRADA SILVY, R. et al. Bulletin Soc. Chim. Belg.; 93 p. 775 - 1984
- (4) DELANNAY, F. J. Ap. Catal., en impresión
- (5) CANDIA, R. et al. Bulletin Soc. Chim. Belg.; 93 (8-9) p. 763 - 1984
- (6) DEFOSSE, C. Characterization of catalysts (F. Delannay Ed.) M. Dekker; p. 225 - 1984
- (7) PRADA SILVY, R. et al. A presentar en Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum; Newcastle - 1985

- (8) CANDIA, R. et al. 9° Simp. Ibero-Americano de Catálisis p. 211 - 1984
- (9) SCHEFFER, B. et al. Bulletin Soc. Chim. Belg.; 93 (8-9) p. 751 - 1984
- (10) BACHELIER, J. et al. Bulletin Soc. Chim. Belg. 93 (8-9) p. 743 - 1984
- (11) TOPSØE, H. & Clausen, B.S. Catal. Rev. Sci. Eng. 26 (3-4) p. 395 - 1984 (referencias incluidas en este review)
- (12) LOPEZ AGUDO, A. et al. Bulletin Soc. Chim. Belg. 93 (8-9) p. 719 - 1984
- (13) YAO, H.C. J. Catal., 70, p. 440, 1981
- (14) MIYAMOTO, A. et al. J. Catal., 80, p. 106, 1983
- (15) MIYAMOTO, A. et al. J. Phys. Chem., 85, p. 2366, 1981
- (16) CANDIA, R. et al. Proceed. 8° Int. Cong. on Catalysis, II Verlag Chemie, p. 375, 1984
- (17) ARTEAGA, A. et al. (en redacción)
- (18) WIVEL, C. et al. J. Catal., 87, p. 497, 1984
- (19) MONE, R., en "Preparation of Catalysts" Eds. B. Delmon, P.A. Jacob y G. Poncelet, p. 381, Elsevier Scient. Publ. Company, Amsterdam - 1976
- (20) BONYSSIÈRES, L. et al. Proceed. 8° Int. Cong. on Catalysis, II Verlag Chemie, p. 411, 1984
- (21) PERI, J. B. J. Phys. Chem., 86, p. 1615, 1982
- (22) TOPSØE, N. & Topsøe H., J. Catal. 79, p. 394, 1982
- (23) SHELEF, M. et al. J. Surf. Sci., 47, p. 697, 1975
- (24) FIERRO, J.L.G., et al. Proceed. 8° Int. Cong. on Catalysis, II Verlag Chemie, p. 363, 1984
- (25) SIVASANKER, S. et al. Proceed. 3° Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum, p. 98, 1979

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

EFEITO DO COBRE NO CATALISADOR COBRE/CROMO

Renata G. Sakamoto⁽¹⁾
 Florindo Fernando Garbim⁽²⁾
 Martin Schmall⁽³⁾

RESUMO

Foram pesquisados vários métodos de ensaios e análises para caracterização físico-química de catalisadores de cobre/cromo, para avaliarmos a influência da concentração de cobre no comportamento desses catalisadores.

Esses compostos foram calcinados em diferentes condições de temperaturas e estudada a influência da calcinação na estrutura cristalina e na área superficial desses catalisadores.

Foi verificada, também, nos catalisadores calcinados a 320°C a influência da temperatura de redução e do redutor através dos valores obtidos para área superficial. Foram determinados o número de centros ácidos e a acidez dos catalisadores preparados cujos valores foram comparados entre si.

ABSTRACT

Several methods for tests and physical-chemical analysis for characterization of copper-chromium catalysts in order to evaluate the influence of the copper concentration in the performance of these catalysts.

These compounds were taken in several different conditions of temperature and the influence of calcination on the crystalline structure and on the surface area of these catalysts was studied. The influence of the reduction temperature and the nature of the reductor on these catalysts taken a 320°C were verified throughout the examination of the surface area data obtained. The center acids number and acidity of the prepared catalysts were determined and these data were compared each other.

(1) Química, Pesquisadora - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT

(2) Químico, Técnico - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT

(3) Engenheiro Químico - COPPE - Consultor IPT

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores de cobre/cromo são geralmente usados para a hidrogenação de grupos carbonílicos dos aldeídos, cetonas e ésteres aos álcoois correspondentes.

Quando os catalisadores são muito ativos podem reduzir os aldeídos e cetonas, a álcoois a temperatura ambiente e pressão de 200 atm porém estes grupos carbonílicos podem ser reduzidos a temperaturas mais altas com catalisadores menos ativos.

Foram desenvolvidos catalisadores para hidrogenação de aldeídos com menos de seis átomos de carbono, em fase gasosa, principalmente, acetaldeído a álcool etílico, crotonaldeído a butiraldeído e butanol utilizando catalisadores de cobre/cromo.

Foram feitos diversos estudos de caracterização dos catalisadores de cobre/cromo para elucidar o estado e as condições em que se encontram os metais e óxidos correspondentes.

Stroup⁽¹⁾ mostrou, através de estudos de difração de raios-X, que um catalisador de cobre/cromo quando calcinado a 500°C produz cristais de $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ e que existe uma modificação da estrutura conforme a temperatura de calcinação.

Godala e White⁽²⁾ estudaram a relação de equilíbrio de fases do sistema $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cr}_2\text{O}_3$ através de uma termobalança em função da temperatura e da pressão de oxigênio. As relações observadas colocam em evidência a existência dos compostos $\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}_2\text{O.Cr}_2\text{O}_3$. Confirma-se que os catalisadores de óxidos de cobre e de cromo são formados de uma mistura equimolecular de CuO e $\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$ e não de um composto de composição $2\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$.

Finalmente Iimura⁽³⁾ mostrou o efeito da redução com hidrogênio na composição, estrutura e atividade catalítica do "copper chromite" (CuCr_2O_4), e mostrou que o Cu^{2+} é reduzido a Cu^+ e a seguir a Cu^0 .

No presente trabalho foram preparados dois catalisadores de cobre/cromo com diferentes teores de cobre. O catalisador que contém o menor teor de cobre foi designado por CAT/01 e o outro contendo maior teor de cobre de CAT/02.

Foram estudadas as características ácidas de ambos, bem como o efeito de redução e calcinação em função do teor de cobre do catalisador. A atividade do catalisador é verificada pela decomposição do isopropanol em um micro-reator diferencial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparados os catalisadores cobre/cromo CAT/01 com menor teor de cobre e o catalisador cobre/cromo CAT/02 com maior teor de cobre.

O precursor obtido em ambos os casos foi seco a 100°C, empastilhado e calcinado às temperaturas de 320, 750 e 1 000°C.

Os catalisadores calcinados a 320°C foram reduzidos com hidrogênio puro e mistura de hidrogênio/nitrogênio às temperaturas de 150, 200, 250 e 300°C. Esses catalisadores foram caracterizados quanto a área superficial, a difração de raios-X, a acidez e a atividade catalítica.

A área superficial foi determinada pelo método de BET nas diferentes amostras e em diferentes condições de redução.

A difração de raios-X mostrou a estrutura dos compostos que se formaram às diferentes temperaturas.

A determinação de acidez foi feita medindo-se a quantidade de quinolina adsorvida a 310°C utilizando-se o método da condutividade térmica, conforme Ciola⁽⁴⁾ e Tanabe⁽⁵⁾.

Determinou-se também a acidez através da atividade catalítica medindo-se a taxa de propileno formada da decomposição do isopropanol num micro-reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difração de raios-X

Foram feitas medidas de difração de raios-X com os catalisadores não calcinados e calcinados a várias temperaturas. Na Figura 1.a temos o difratograma do complexo cristalino não calcinado contendo cobre/cromo.

As Figuras 1.b e 1.c mostram os difratogramas dos catalisadores CAT/01 e CAT/02 calcinados a 320°C, indicando cristalização bem definida de óxido de cobre em ambos os casos e substância amorfa que corresponde ao CuCr_2O_4 .

Na Figura 1.d observa-se o difratograma do catalisador CAT/02 calcinado a 750°C evidenciando-se óxido de cobre e CuCr_2O_4 cristalinos que implica em transformações desfavoráveis das propriedades físico-químicas do catalisador.

As transformações estruturais que ocorrem com estes compostos em função da temperatura podem ser evidenciadas através do termograma do complexo cobre/cromo apresentado na Figura 2 que mostra que as transformações ocorrem às temperaturas de 250 e 650°C com liberação de calor, e a 900°C com adsorção de calor.

Acidez

A acidez dos catalisadores CAT/01 e CAT/02 reduzidos a 180°C foi determinada utilizando quinolina como adsorvente. A adsorção foi efetuada a 310°C. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Acidez dos catalisadores

Catalisador	Centros ácidos (CA/g)	Acidez (mol/g)
Cu/Cr CAT/01	$2,92 \cdot 10^{19}$	$0,49 \cdot 10^{-4}$
Cu/Cr CAT/02	$6,89 \cdot 10^{19}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$

Verifica-se que a acidez e os centros ácidos crescem com o aumento da concentração de óxido de cobre como pode ser observado no catalisador CAT/02, o qual apresenta maiores valores de acidez e centros ácidos, ou seja $1,12 \cdot 10^{-4}$ mol/g e $6,89 \cdot 10^{19}$ CA/g, respectivamente.

O aumento dos centros ácidos com o aumento da concentração de cobre indica que este tem um efeito promotor e ocorre maior dispersão ou distribuição dos cristais de cobre no catalisador CAT/02 tornando-o mais ativo.

Também foi estudada a acidez dos catalisadores CAT/01 e CAT/02 através de um teste catalítico obtido pela decomposição do isopropanol e foi medida a taxa de formação de propileno.

O teste catalítico foi efetuado em micro-reator utilizando-se 3,4 cm³ de catalisador, vazão de 20 ml/h de isopropanol e velocidade espacial 6,1 h⁻¹. Os catalisadores foram reduzidos à temperatura de 180°C e a reação foi feita na mesma temperatura. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Teste catalítico/acidez

Catalisador	Taxa de propileno (moles/g . h)
CAT/01	$0,015 \cdot 10^{-3}$
CAT/02	$0,48 \cdot 10^{-3}$

Segundo Mamoru⁽⁶⁾ a taxa de formação do propileno indica o caráter ácido do catalisador.

Observa-se que ocorre aumento da taxa de formação do propileno com o aumento da concentração de cobre no catalisador. O catalisador CAT/02 é bem mais ativo que o CAT/01, indicando que o Cu^{2+} ou o Cu^+ é o responsável pela decomposição do isopropanol.

Efeito da redução

Foram determinadas as superfícies específicas totais dos catalisadores CAT/01 e CAT/02 variando-se as condições de temperaturas e efetuando-se a redução com hidrogênio puro e com a mistura de H_2/N_2 .

A Tabela 3 mostra o efeito da temperatura de calcinação com a área superficial.

Tabela 3 - Efeito da temperatura de calcinação na área superficial.

Catalisador	Temperatura de calcinação (°C)	Área superficial (m^2/g)
CAT/01	320	35,9
	750	3,5
CAT/02	320	50,8
	750	3,8
	1 000	0,3

A área superficial dos catalisadores cobre/cromo aumenta com o aumento da concentração de cobre no catalisador, isto se deve ao fato de haver melhor dispersão do cobre no catalisador.

Nota-se ainda que com a elevação da temperatura de calcinação há uma diminuição bem acentuada, da área superficial, devido haver mudança da estrutura cristalina em temperaturas elevadas. Foi selecionada a temperatura de 320°C como a temperatura ideal de calcinação.

Os resultados das áreas superficiais com a variação da temperatura de redução, obtidos para os catalisadores calcinados a 320°C, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Influência da temperatura de redução na área superficial.

Catalisador	Redutor	Temperatura de redução (°C)	Área superficial (m^2/g)
CAT/01	-	-	35,9
	H_2	150	71,2
	H_2	200	70,8
	H_2	300	77,6
	H_2/N_2	150	43,4
	H_2/N_2	200	39,2
	H_2/N_2	250	31,1
	H_2/N_2	300	23,3
CAT/02	-	-	50,8
	H_2	150	93,3
	H_2	200	78,5
	H_2	250	60,0
	H_2	300	120,9
	H_2/N_2	150	45,8
	H_2/N_2	200	51,6
	H_2/N_2	250	72,7
	H_2/N_2	300	92,4

Como podemos observar na Tabela 4 a área superficial do catalisador depende da temperatura de redução e do redutor.

Quando reduzimos o catalisador CAT/01 com hidrogênio puro a área superficial pouco varia com a temperatura de redução, devido ao fato da reação ser muito exotérmica ocorrendo a decomposição em grande parte do composto, formando-se assim Cr_2O_3 e Cu^0 . Quando a redução é feita com a mistura de H_2/N_2 e taxa de redução constante a área superficial diminui com o aumento da temperatura (de 43,4 a 23,3 m^2/g), indicando ocorrer perda de atividade do catalisador quando reduzido a altas temperaturas devido ocorrer crescimento dos cristais e consequentemente mudanças estruturais.

O catalisador CAT/02 quando reduzido com a mistura H_2/N_2 e taxa

de redução constante ocorre um aumento da área superficial com a temperatura, devido, principalmente, ao grau de redução dos óxidos. Iimura observou o efeito da redução sobre a formação dos cristais, reduzindo-os a temperaturas de 100 e 200°C, indicando os resultados que nesta faixa de temperatura predominam os cristais de Cu, Cr₂O₄ e Cu₂Cr₂O₄; já a 300°C há a formação de Cr₂O₃ e Cu⁰ evidenciando que o cobre foi reduzido de Cu²⁺ para Cu⁺ e Cu⁰.

Quando a redução é efetuada com hidrogênio puro a reação é extremamente violenta, notando-se alterações na superfície específica do catalisador em função da temperatura. Para baixas temperaturas obtém-se maior área específica, porém com o aumento de temperatura a superfície específica diminui. Já a 300°C obtém-se o maior valor da área específica e consequentemente uma maior redução.

Os resultados de difração de raios-X obtido por Iimura sob condições semelhantes evidenciam que há cristais de Cr₂O₃ e Cu⁺⁺ além de Cu⁺ e Cu⁰. O cobre metálico formado devido a forte redução encontra-se principalmente nas bordas do catalisador indicando que o mesmo se encontra disperso sobre o Cr₂O₃.

4. CONCLUSÕES

O catalisador que apresentou as melhores características físico-químicas foi o CAT/02.

Pelos difratogramas obtidos através de raios-X dos catalisadores CAT/01 e CAT/02 calcinados a 320°C confirma-se que estes catalisadores são formados de uma mistura de CuO (cristalino) e CuCr₂O₄ (amorfa) e não de um único composto de fórmula 2CuO.Cr₂O₃.

Através do difratograma do catalisador CAT/02 calcinado a 750°C, observa-se a presença de óxido de cobre cristalino e a transformação do CuCr₂O₄ da forma amorfa para a cristalina.

Com o aumento da concentração de cobre no catalisador há um aumento da acidez e portanto do número de centros ácidos quando são determinados tanto pelo método de adsorção como pelo método catalítico.

A área superficial do catalisador CAT/02 é maior (50,8 m²/g) que a do catalisador CAT/01 (35,9 m²/g) quando calcinados a 320°C. Quando a calcinação é efetuada a 750°C a área superficial para os dois catalisadores decresce e tornam-se bem próximas 3,8 e 3,5 m²/g, devido a mudanças cristalinas que ocorrem.

A área superficial do catalisador CAT/01 se mantém praticamente constante com a variação de temperatura de redução quando o H₂ puro é utilizado como redutor e diminui devido ao crescimento dos cristais com a elevação de temperatura quando utilizamos o H₂/N₂ como redutor.

Quando usamos a mistura redutora H₂/N₂ ocorre um aumento da área superficial do catalisador CAT/02 com o aumento da temperatura de redução.

Quando a redução do catalisador CAT/02 é efetuada a temperatura de 300°C ocorre um maior grau de redução formando-se Cr₂O₃ e Cu⁰ e obtém-se o maior valor da área superficial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) STROUP, J.D. *Journal Am. Chem. Soc.*, **71**, 596, 1949.
- 2) GADALLA, A.M.M.; WHITE, J. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **63**, (10), 1964.
- 3) IIMURA, A.; INONE, Y.; YASUMORI, I. *Bull. Chem. Soc. J.p.m.*, **56**, 2203-2207, 1983.
- 4) CIOLA, R.; SILVA, G.J. Medida dinâmica da adsorção em catalisadores. In: Publicação Interna nº 80 C.P.R. Petróleo União.
- 5) TANABE, K. *Catalysis - Science and Technology*, v.2, 1981.
- 6) MAMORU, A. *Journal of Catalysis*, **50**, 291-300, 1977.

AGRADECIMENTOS:

Aos estagiários Lucilene Cação Pacheco (Química) e José Ricardo F. Estrela (Engenharia Química), pela colaboração prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

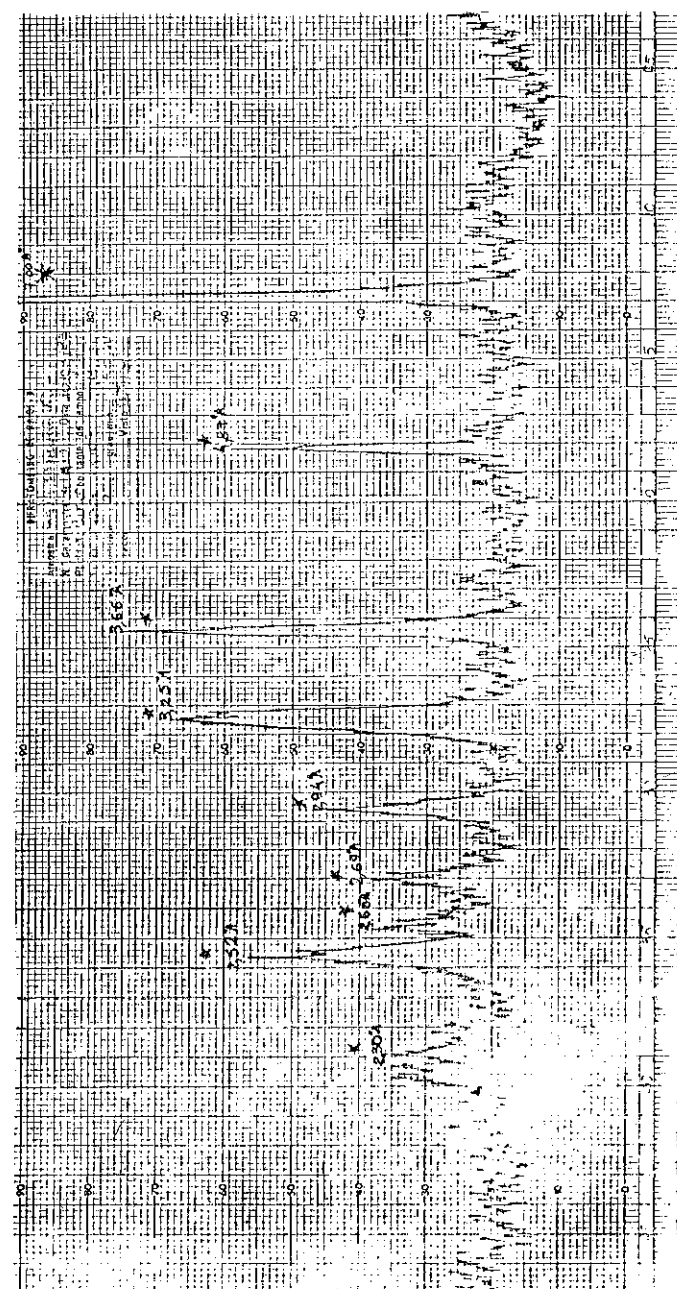


Figura 1.a Difratoograma do complexo cristalino Cu/Cr

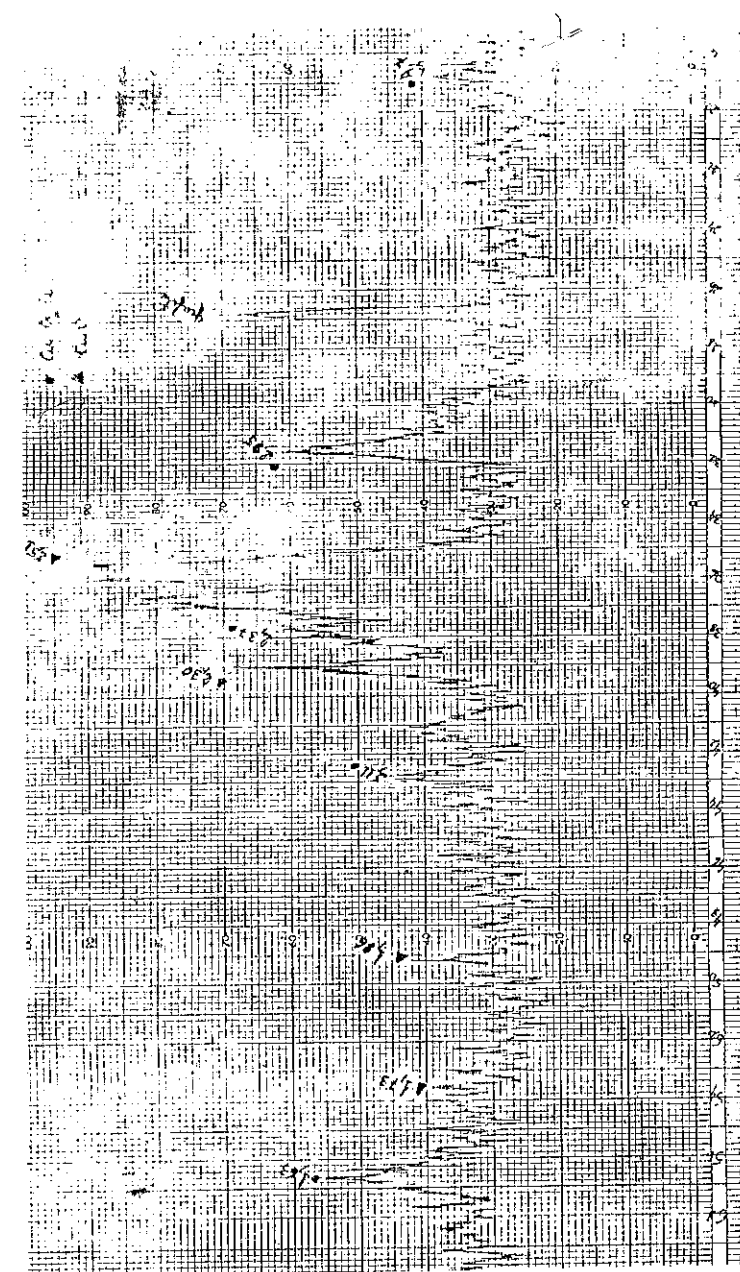


Figura 1.b Difratoograma do catalisador CAT/01 calcinado a 320°C

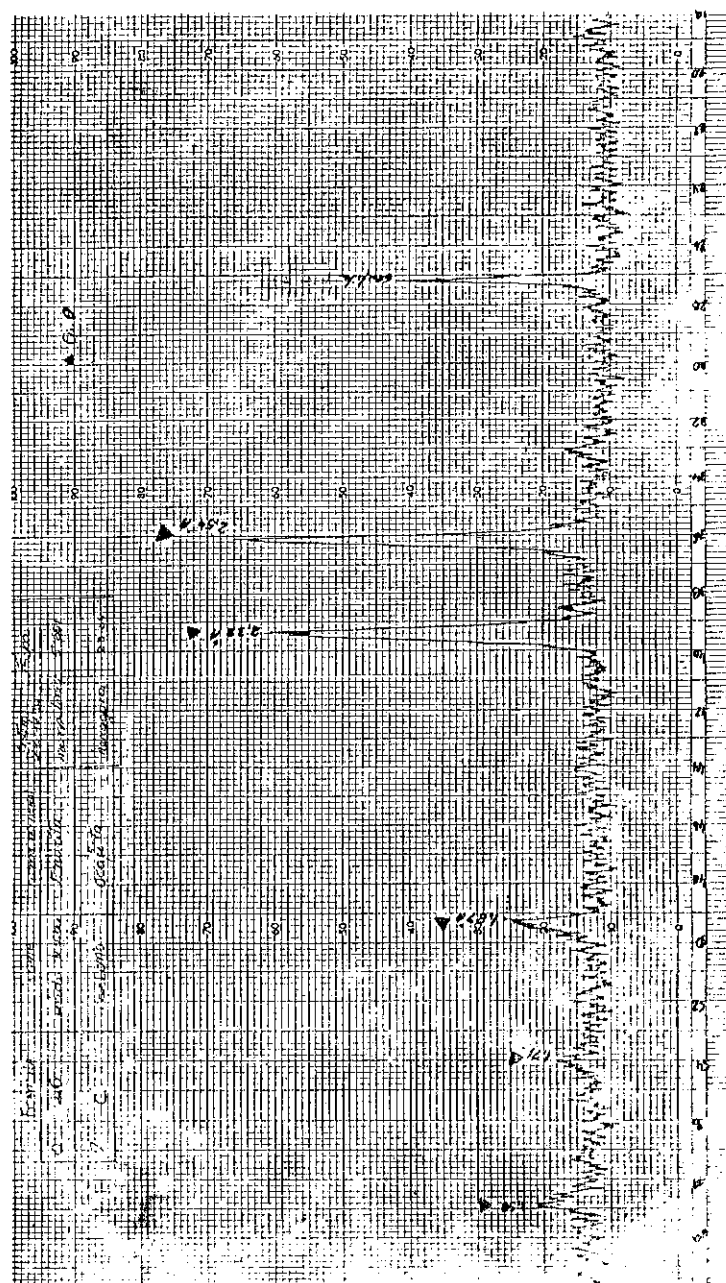


Figura 1.c Difratoograma do catalisador CAT/02 calcinado a 320°C

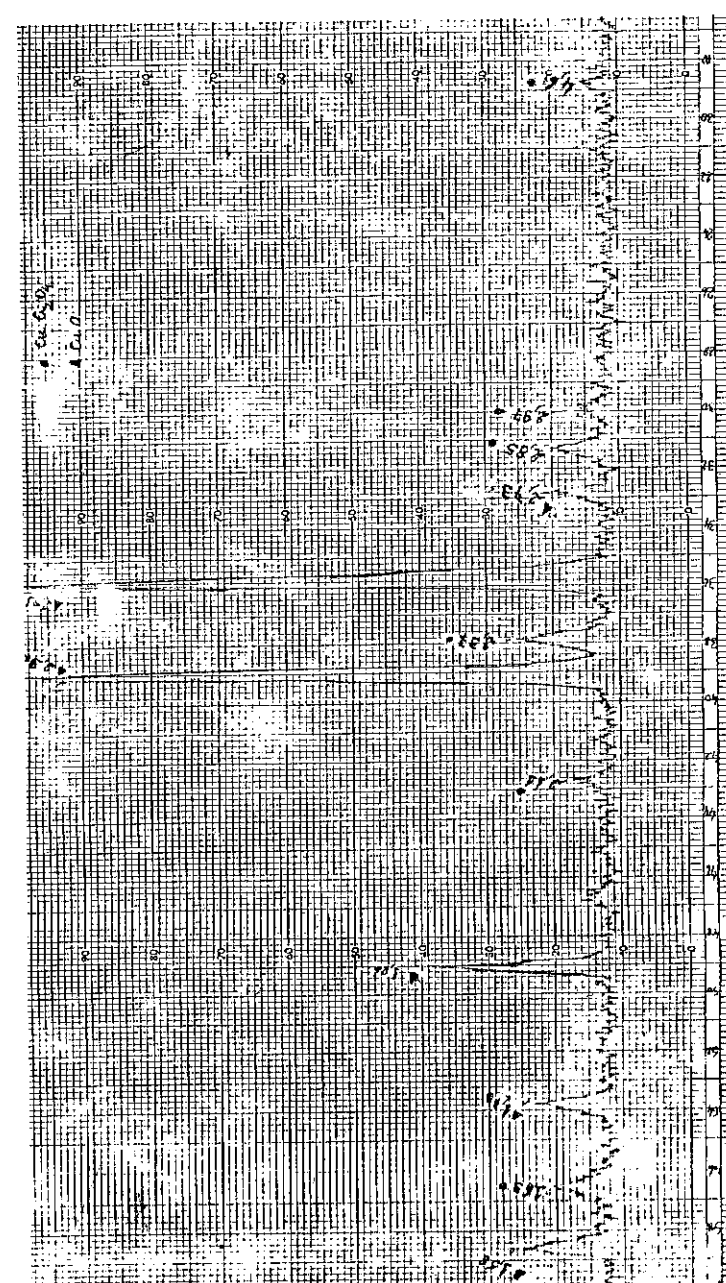


Figura 1.d Difratoograma do catalisador CAT/02 calcinado a 750°C

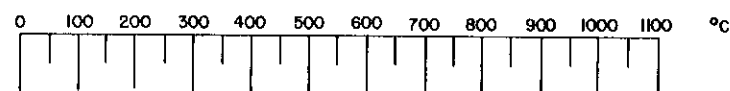


Fig. 2 - Termograma de Precursor Catal. Cu/Cr.

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES NÍQUEL-CROMO SUPORTADOS EM SÍLICA POR ESCA

. Sandra Carniceiro de Castro¹
 . Rita G.Vinhas¹
 . Eduardo Falabella Sousa Aguiar^{2,3}

RESUMO

Catalisadores de níquel e cromo preparados por coprecipitação sobre um suporte de celite(sílica), foram caracterizados por intermédio de técnicas como Raio X, microsonda e finalmente ESCA.

Resultados com Raios X, indicaram a presença de óxido de níquel II em sílica, bem como uma possível substituição diadócica do cromo III na rede cristalina do óxido de níquel. A microsonda revelava, por outro lado, uma relação não constante Ni/Cr no "pellet" do catalisador, suscitando dúvidas quanto ao papel do cromo no catalisador.

Análises em ESCA, entretanto, dirimiram esta dúvida mostrando a ocorrência de cromo sob a forma de óxido de cromo III (Cr_2O_3) para catalisadores pré-ativados, e sob as formas óxido de cromo III e VI para catalisadores não previamente reduzidos. As mesmas análises para os catalisadores após redução "in situ", revelam a presença de óxido de cromo III, indicando a redução do cromo VI, e níquel metálico.

Os resultados obtidos são coerentes com experiências realizadas em TPR(temperature programed reduction).

ABSTRACT

Nickel-chromium catalysts supported on silica have been characterized by means of techniques such as XRD, EDAX and finally ESCA. Results obtained with XRD have indicated the existence of nickel II oxide on silica and the substitution of chromium III in the nickel oxide framework. EDAX had revealed a non constant Ni/Cr ratio in the pellet, doubting the evidence of the substitution mentioned above. However, analyses

- 1 Instituto de Física da Unicamp
- 2 Centro de Pesquisa da PETROBRÁS(CENPES)
- 3 Escola de Química/UFRJ

carried out in ESCA have showed the occurrence of chromium III oxide (Cr_2O_3) in pre-activated catalysts, as well as the presence of chromium III e VI oxides (Cr_2O_3 & CrO_3) in catalysts which have not been previously reduced. The same experiences carried out with the catalysts after a "in situ" reduction have demonstrated the occurrence of metallic nickel and chromium III oxide, indicating the reduction of chromium VI and nickel II. Experiences in TPR (temperature programmed reduction) are in agreement with the results described above.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores de níquel suportados em sílica ou alumina vêm sendo largamente usados em diversas reações de hidrogenação catalítica. Estes catalisadores podem apresentar aditivos diversos, com objetivos igualmente diversos, tais como os de evitar sinterização ou coqueificação, ou ainda de promover, pela formação de ligas metálicas, determinado efeito. Já há alguns anos, a literatura especializada relata a existência de catalisadores de níquel aditivados como cromo^(1,2), principalmente para reações de hidrogenação de aldeídos α, β insaturados^(9,10), tais como crotonaldeído e etilpropilacroleína, a álcoois saturados de considerável peso molecular. O papel desempenhado pelo cromo no mecanismo desta hidrogenação é ainda discutido, principalmente quando o suporte é sílica, capaz de formar silicatos de difícil redução.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar catalisadores níquel-cromo preparados por precipitação de dicromato de níquel em celite, utilizando para tal, técnicas como difração de Raios X, microsonda (EDAX) e ESCA. Estas técnicas objetivam ainda determinar o estado de oxidação do cromo, bem como se este forma ou não uma solução sólida com níquel antes e depois da redução com atmosfera de hidrogênio. Reduções a temperatura programada (TPR), foram igualmente realizadas para uma análise qualitativa dos componentes após a redução.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS. OBTENÇÃO DOS RESULTADOS

2.1. Difração de Raios X

As medidas com raios X visaram à determinação de 2 casos:

- Características estruturais dos catalisadores
- Verificação de ocorrência ou não de solução sólida Ni-Cr

Foi constatada, nos difratogramas, a ocorrência de sílica sob a forma de cristobalita, com pequena quantidade de tridmita.

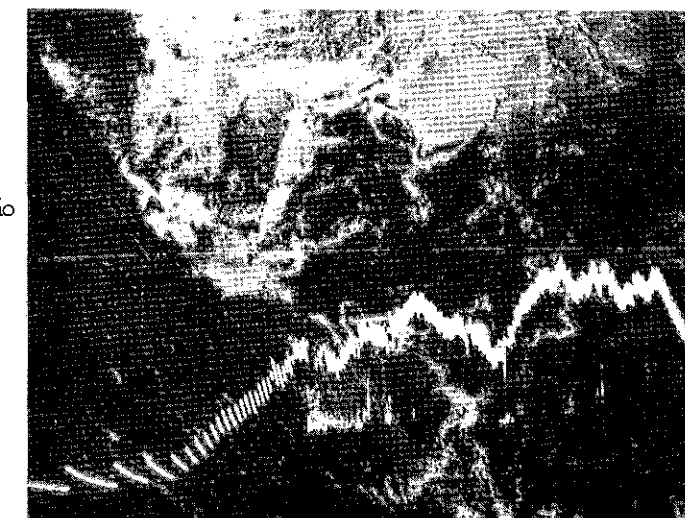
No segundo caso, na tentativa de se demonstrar a presença ou não de uma fase própria para o cromo, não detectada devido à sua baixa concentração, foi feito um filme com longa exposição (13h) em câmara pequena. Entretanto, não foram detectadas raias outras que as de sílica e NiO , sugerindo uma substituição diadócica de cromo + 3 na rede de níquel + 2.

2.2. Microsonda

As medidas em microsonda visaram, nesta etapa, à confirmação de solução sólida níquel-cromo. Como amostra, empregou-se 1 "pellet" de catalisador.



Fotografia 1
Perfil de distribuição
do níquel



Fotografia 2
Perfil de distribuição
do cromo

As fotografias 1 e 2 mostram os perfis de níquel e cromo ao longo do "pellet". Verifica-se uma razoável variação de concentração destes elementos, o que parece indicar uma grande heterogeneidade do catalisador. A relação níquel/cromo não é constante, sugerindo que níquel e cromo não formam uma única fase.

2.3. ESCA

A técnica ESCA/Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, fundamentalmente mede a energia de ligação dos elétrons emitidos por uma amostra, quando excitada por raio-X.

Duas importantes características da técnica são sua sensibilidade ao estado químico do elemento no material (refletida na energia de ligação) e sua sensibilidade à superfície (sinal obtido é oriundo dos primeiros 20 ~ 30 Å da superfície).

As medidas foram feitas num espectrômetro ESCA-36 de McPerson Co. a excitação usada foi AlK cuja energia é 1486.6 e V. A pressão na câmara de amostras esteve em torno de 10^{-7} torr. Foram analisados 2 catalisadores, um que havia sofrido uma redução prévia (cat. pré-ativado) e outro em que não houve redução prévia.

O catalisador pré ativado foi aquecido dentro da câmara do espectrômetro, por 5 horas a 140 °C sob atmosfera de hidrogênio. Tratamento semelhante recebeu o não previamente reduzido, alterando-se a temperatura para 300 °C e o intervalo de tempo para 9 horas. Os resultados da tabela II referem-se a medidas efetuadas antes e após os tratamentos mencionados.

As energias de ligação foram calibradas a partir do valor 285.0 e V atribuído a Cls.

As relações atômicas Ni/Cr/Si foram obtidas usando-se as áreas correspondentes às linhas Cr 2p^{3/2}, Ni 2p^{3/2} e Si 2p, as secções de choque para fotoionização por AlK_α da ref.2 e os livres caminhos médios da ref.3.

Os centróides e as áreas foram obtidos ajustando-se as curvas experimentais a gaussianas.

2.4. Redução à Temperatura Programada

Os catalisadores pré-reduzido e não pré-reduzido foram submetidos a uma atmosfera de hidrogênio, variando-se a temperatura do valor ambiente a cerca de 800 °C.

As figuras a seguir demonstram os termogramas obtidos para os dois catalisadores. O catalisador pré-ativado (fig.1) apresenta apenas um pico de redução, de boa resolução, com máximo em cerca de 200 °C. Não se verifica qualquer redução a uma temperatura inferior a 150 °C. A temperaturas mais altas, há um pequeno pico de baixa resolução, que parece indicar a redução de um composto de níquel mais estável, provavelmente silicato de níquel cristalino. Já o catalisador não pré-ativado (fig.2) apresenta 2 picos

TABELA
ENERGIAS DE LIGAÇÃO

	Ni 2p ^{3/2}	Cr 2p ^{3/2}	Si 2p	O 1s	Razões Atômicas Ni/Cr/Si (erro estimado: 20%)
Ni-Cr pré-ativado	855.9 ± 3	576.8 ± 3	103.2 ± 2	530.7 ± 2, 532.4 ± 2	.14/.07/.79
Após redução	856.0 852.4	576.8	103.2	530.8 532.4	.34/.12/.54
Ni-Cr não ativado	855.6	578.8 576.5	102.9	530.7 532.2	.19/.03/.78
Após redução	855.8 852.0	576.3	102.8	530.6 532.2	.11/.04/.85
Ni metálico	852.3 ^a				
NiO	852.6 ^b				
Ni(OH) ₂	854.6 ^a , 853.3 ^b			529.6 ^b	
NiSiO ₃	855.5 ^b			531.0 ^b	
Cr ₂ O ₃	856.7 ^b		103.5 ^b	532.5 ^b	
Cr ₂ O ₃		575.6 ^c , 576.6 ^a		529.3 ^c	
SiO ₂		578.7 ^c	103.4 ^b	529.6 ^c	

a) ref.5

b) ref.6

c) ref.7

pouco afilados, um a temperaturas mais baixas, inferiores a 300 °C, e outro começando neste ponto. Ambos se caracterizam pela baixa resolução, podendo mesmo haver dois ou mais sinais acoplados no segundo pico.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados em raios X indicaram a presença de raios de níquel II sob a forma de óxido e sílica. Embora um filme de longa exposição tenha sido feito, ainda assim não foi possível detectar a presença de cromo, quer como óxido, quer como cromato de níquel. Esta possível indicação de substituição diadócica de cromo na rede de oxido de níquel não foi confirmada em microsonda, uma vez que uma relação Ni/Cr não constante foi obtida na pastilha de catalisador. Entretanto, as experiências com ESCA

demonstraram resultados diferentes das indicações acima. As energias de ligação obtidas para cromo indicam sua presença como cromo III no catalisador pré-ativado e a coexistência dos estados de oxidação III e VI para o outro catalisador, todas sob a forma de óxidos (Cr_2O_3 e CrO_3), de acordo com a figura 3.

Com relação a níquel, resultados inesperados foram obtidos (figura 4). Embora fosse suposto que níquel ocorresse sob a forma de óxido verificou-se que as energias de ligação estão mais próximas das correspondentes aos compostos $\text{Ni}(\text{OH})_3$ e NiSiO_3 . A forma da linha Auger⁽⁸⁾ do níquel, entretanto, descarta a possibilidade da existência de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (figura 5).

Para o silício⁽⁶⁾, nota-se que os valores de energia de ligação NiSiO_3 e SiO_2 são muito próximas, não permitindo a separação sob as duas formas.

As linhas de O são duplas: uma componente de menor intensidade com energia próxima a oxigênio nos óxidos de cromo e outra, de maior intensidade, com energia, com energia semelhante a oxigênio em SiO_2 e NiSiO_3 .

Após a redução com hidrogênio, nota-se que, para os dois catalisadores, o cromo está sob a forma de Cr_2O_3 . Já a linha do níquel apresenta um desdobramento associado a níquel metálico. A baixa temperatura de tratamento não deveria ser capaz de reduzir o silicato. Resultados semelhantes⁽⁶⁾, contudo, admitem a possibilidade de existência de uma fina camada de metas silicato de níquel amorfo sobre óxido de níquel. Este meta silicato não seria detectável na difração de raios X, como de fato, ocorreu, mas permitiria mascarar a ocorrência de óxido de níquel numa técnica mais superficial, como é o caso do ESCA. Além disso, este metassilicato seria redutível a temperaturas mais baixas permitindo a obtenção de níquel metálico. De fato, resultados em TPR corroboram estas afirmações, ao obterem-se, para o catalisador pré-ativado apenas um pico de redução e para o catalisador não pré-ativado dois picos, os quais indicam, provavelmente as respectivas reduções de cromo VI a III e níquel no silicato a níquel metálico.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MEDZHINSKII, V.L. et alii. Kinetic model of parallel-succesive hydrogenation of 2-ethyl hexen-2-al. VINITI, 4957-80, 1980.
2. KOZLOY, E.I. et alii. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of 2-ethyl-2-hexenal on a nickel-chromium catalyst. VINITI, 2122-81, 1981.
3. SCOFIELD, J.H.. J. Elec. Spec., 8, 129-137, 1976.
4. PENN, D.R.. J. Elec. Spec., 8, 29-40, 1976.
5. Handbook of XPS. Physical Eletronics Division.
6. SHALVOY, R.B. et alii. Characterization of Coprecipitated Nickel on Silica Methanation Catalysts by X-Ray. Photoelectron Spectroscopy. Journal of Catalysis, 56, 336-348, 1979.
7. CIMINO, A. et alii. Journal of Catalysis, 45, 316-325, 1976.
8. KIM, K.S. et WINOGRAD, N. X-Ray Photoelectron Sprectroscopy Studies of Nickel-Oxigen Surfaces Using Oxygen and Argon Ion Bombardment. Surface Science, 43, 625-643, 1974.
9. IOFFE, I.I. et alii. Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of 2-ethyl-hexen-2-al on a nickel-chromium catalyst. Nefetkhiya. 592-7. 1982.
10. VOGEL, R.F. et alii. Hydrogenation of aldehydes. V.S. 4394525. 1983.

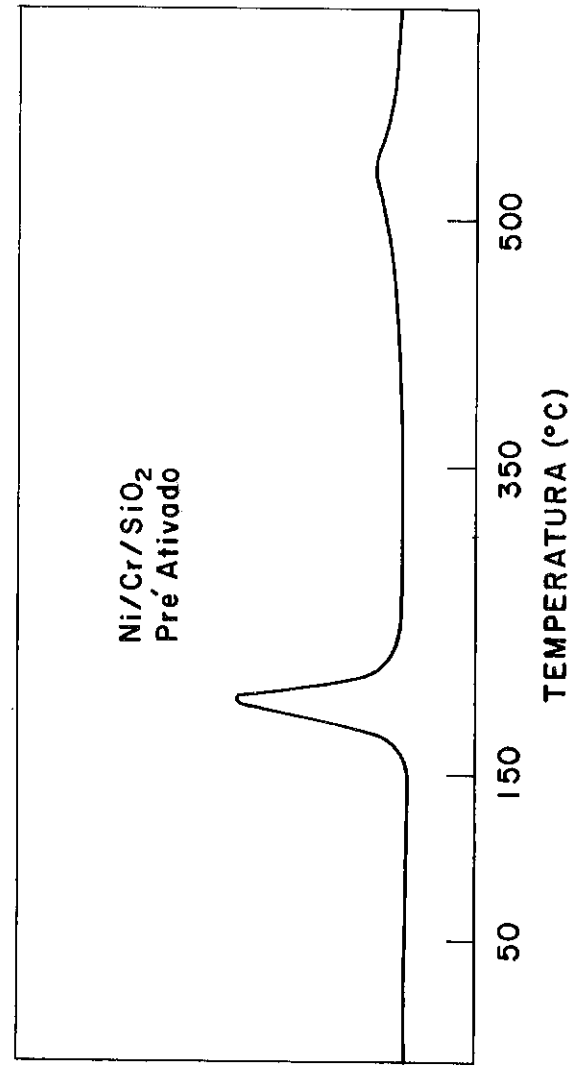


FIGURA 1 - TPR - CATALISADOR DE NÍQUEL PRÉ-ATIVADO

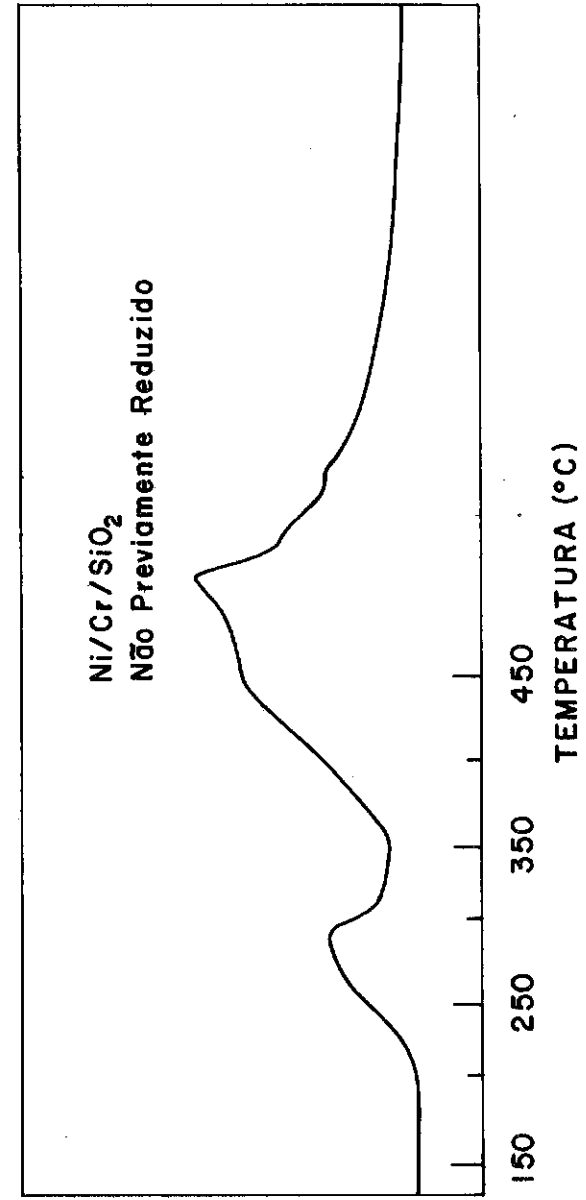


FIGURA 2 - TPR - CATALISADOR DE NÍQUEL NÃO PREVIAMENTE REDUZIDO

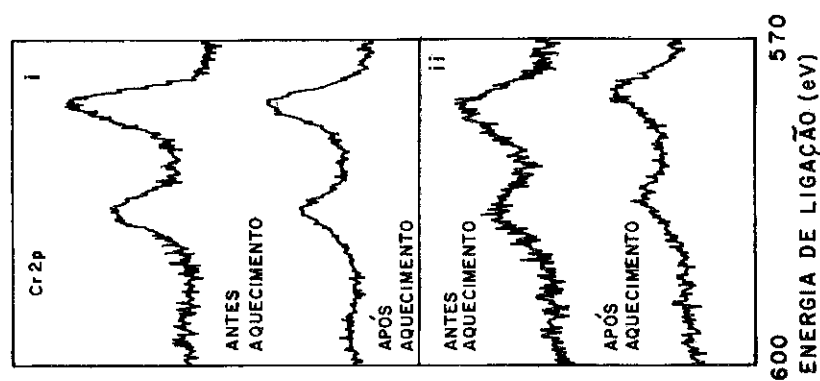


FIGURA 3 - LINHAS Cr 2p PARA AMOSTRA ATIVADA (i) E PARA AMOSTRA NÃO PREVIAMENTE REDUZIDA (ii)

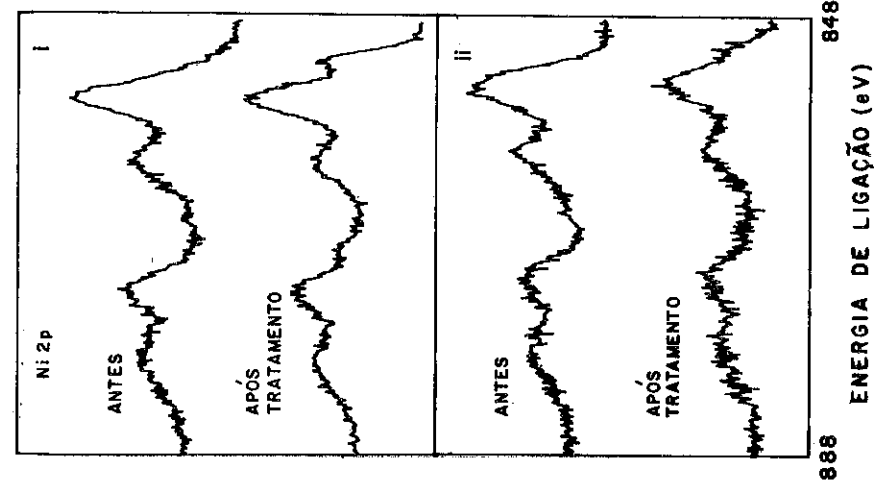


FIGURA 4 - LINHAS Ni 2p
(i) AMOSTRA ATIVADA
(ii) AMOSTRA NÃO PREV. REDUZIDA

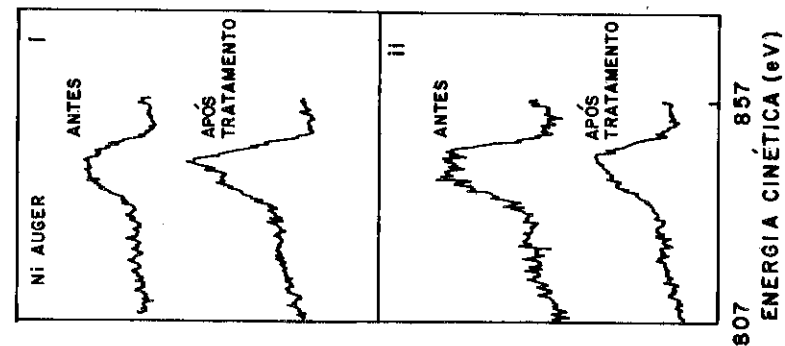


FIGURA 5 - LINHA AUGER DO Ni
(i) AMOSTRA ATIVADA
(ii) AMOSTRA NÃO PREV. REDUZIDA

3º SEMINÁRIO DE CATALISE

CARACTERIZAÇÃO DE DEPÓSITOS DE CARBONO EM CATALISADORES E SUPERFÍCIES METÁLICAS

. José Luís Figueiredo¹
 . José Melo Órfão²

RESUMO

Descreve-se um estudo microestrutural efectuado sobre depósitos de coque obtidos em catalisadores industriais e em superfícies metálicas. As reactividades desses depósitos são aferidas por gasificação com hidrogénio, usando a técnica de reacção a temperatura programada. Os resultados são interpretados à luz dos mecanismos de formação dos vários tipos de coque. Verifica-se que os depósitos contendo partículas metálicas são extremamente reactivos o que deve ser tomado em consideração nas operações de regeneração ou descoqueificação.

ABSTRACT

The microstructure of coke deposits on industrial catalysts and metal surfaces is described, and their reactivities are determined by temperature programmed reaction with hydrogen. The results are explained in terms of the mechanisms of formation of the various types of coke. Cokes containing metal particles are highly reactive and this must be accounted for in the regeneration or decoking operations.

1. INTRODUÇÃO

A actividade de um catalisador industrial diminui ao longo da sua operação. Um dos mecanismos de desactivação mais frequentes em processos de refinaria e petroquímica é a deposição de coque sobre o catalisador, bloqueando a superfície activa e obstruindo as entradas dos poros. O mesmo mecanismo é também responsável pela formação de incrustações sobre as superfícies metálicas de tubagens, reactores e demais equipamentos, criando resistências adicionais à transferência de calor e ao escoamento dos fluidos.

Os depósitos de coque podem conter diversas formas de "carbono", como alcatrões, carbono pirolítico e carbono catalítico, que resultam de diferentes mecanismos reaccionais (1):

- Polimerização de precursores em fase gasosa, envolvendo radicais livres (caso do carbono pirolítico e alcatrões);

¹ Doutor em Engenharia Química, Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia do Porto

² Engenheiro Químico, Assistente da Faculdade de Engenharia do Porto

polimerização de precursores adsorvidos em catalisadores ácidos, envolvendo iões carbónio;
 Desidrogenação em catalisadores metálicos, conduzindo à formação de átomos de carbono adsorvidos, que podem originar diversas formas de carbono.

A caracterização estrutural dos depósitos e a determinação da sua reactividade são importantes do ponto de vista da regeneração dos catalisadores e da descoqueificação dos reactores.

Neste trabalho apresenta-se um estudo comparativo dos depósitos de coque obtidos em catalisadores industriais e em superfícies metálicas de natureza diferente, utilizando técnicas de microscopia electrónica (SEM), microanálise (EDAX) e reacção a temperatura programada (TPR).

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os depósitos de coque referidos neste trabalho foram obtidos nas condições que a seguir se descrevem:

- Superfícies metálicas (Fe;Ni) - Usaram-se lâminas metálicas de 0,10 mm de espessura, cerca de 4,0 cm² de área e elevada pureza (Ni 99,7%; Fe 99,5%). Os depósitos de coque foram obtidos sobre as superfícies previamente reduzidas a partir de uma mistura de 13% C₃H₆ + 13% H₂ + 74% N₂ (em volume) à temperatura de 560° C (no caso do ferro) ou 470-500° C (no caso do níquel).
- Catalisador de steam-reforming (Ni/Al₂O₃) - Utilizou-se um catalisador com 18% Ni, área total 14 m²/g e área metálica 0,4 m²/g, contendo um depósito de coque obtido no laboratório por decomposição de propileno a 500 °C.
- Catalisador de cracking (TCC) - Trata-se de um aluminossilicato amorfo com cerca de 300 m²/g, proveniente da antiga Refinaria de Cabo Ruivo (Lisboa), com um teor em coque de cerca de 15% (em peso).
- Catalisador de hidrodessulfuração (HDS) - É um catalisador Ketjenfine 124-3E, constituído por uma mistura de óxidos de molibdénio (12%) e cobalto (4%) em Al₂O₃. A amostra estudada é proveniente da Refinaria do Porto, onde este catalisador é utilizado para dessulfuração de gasóleo. A área específica do catalisador é de 280 m²/g, e contém um teor em coque de cerca de 16%.

A estrutura dos depósitos foi examinada num microscópio electrónico de varrimento (SEM) JEOL JSM-35C, e a respectiva microanálise de raios-X foi realizada com um sistema de dispersão de comprimentos de onda (WDS) Tracor TN 2000 e de dispersão de energias (EDS) JCS-35.

A reactividade dos depósitos de coque foi estudada por termogravime-

tria, usando uma electrobalança C.I. Electronics Mk2B com reactor de fluxo associado. As amostras, suspensas na balança, foram submetidas a um aquecimento gradual (6 °C/min) em corrente de hidrogénio, obtendo-se um termograma cuja curva derivada é equivalente a um espectro de reacção a temperatura programada.

3. RESULTADOS

3.1 - Estrutura dos depósitos de coque

Os depósitos melhor caracterizados são os obtidos no laboratório, em condições de formação bem controladas.

a) Ferro - No ferro, os depósitos têm uma aparência de novelos (Figura 1) constituídos por numerosos filamentos cilíndricos (Figura 2), transportando partículas metálicas no topo (Figura 3). A maioria dos filamentos apresenta um diâmetro de cerca de 0,5 µm, mesmo nas fases iniciais de deposição.

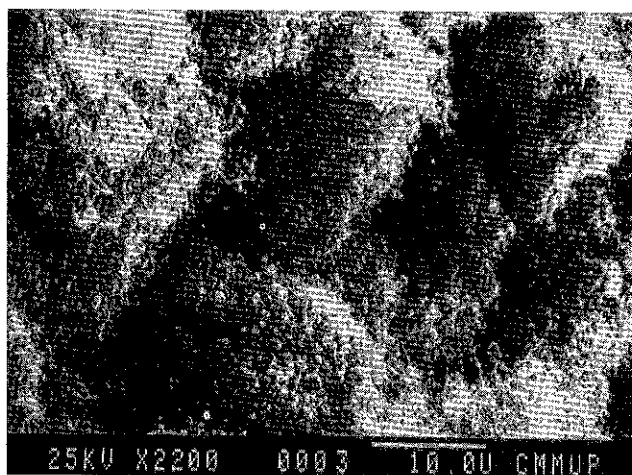


Figura 1
Estrutura do depósito
em ferro

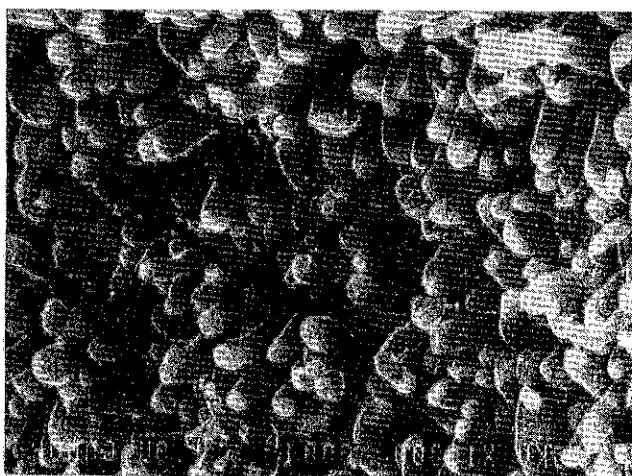


Figura 2
Pormenor do depósito
em ferro

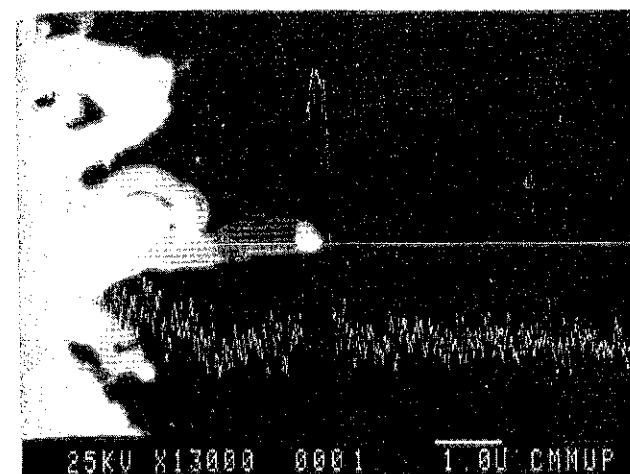


Figura 3
Concentração de ferro
ao longo de um filamento

b) Níquel - Os depósitos obtidos em níquel apresentam características idênticas (Figura 4), embora os filamentos sejam mais finos (cerca de 0,1 µm).



Figura 4
Estrutura do depósito
em níquel

Quando se produzem depósitos espessos (por exº, 20 mg/cm²), verifica-se que o depósito se destaca da lâmina metálica original, após arrefecimento. Assim, foi possível caracterizar uma película de carbono destacada da superfície do níquel. A face em contacto com o metal apresenta-se mais compacta, notando-se placas de carbono e novelos (Figura 5). A face exposta à fase gasosa não apresenta placas. No entanto, observam-se filamentos de carbono em qualquer delas (Figura 6). Estes depósitos foram ainda caracterizados por análise química e adsorção de azoto, tendo-se obtido os seguintes resultados: Área BET = 109 ± 7 m²/g; Porosidade = 0,30; Concentra-

ção de Ni: $1,6 \pm 0,4\%$ (em peso); Composição atômica: C:H = 7:1.

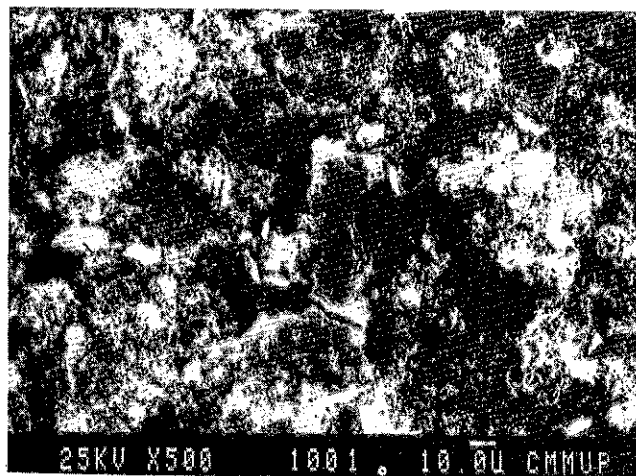


Figura 5
Estrutura da face do
depósito em contacto
com o níquel

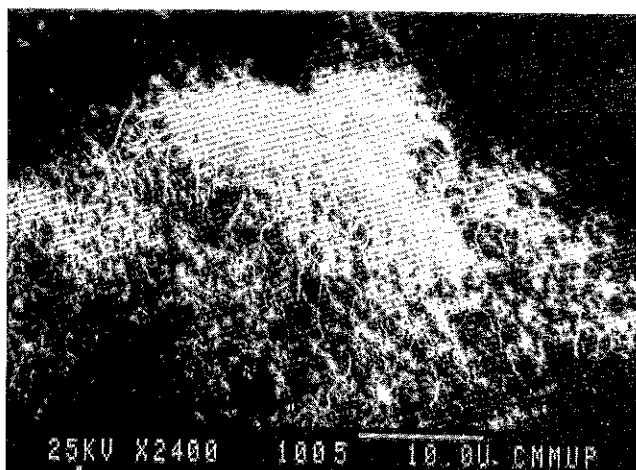


Figura 6
Carbono filamental do
depósito em níquel

É curioso observar que a presença de hidrogênio na fase gasosa afecta não só a estrutura dos depósitos como também a sua velocidade de formação. Em particular, se os depósitos são produzidos a temperaturas mais elevadas (por ex^o, 600° C) na ausência de hidrogênio forma-se apenas uma película de grafite policristalina sobre a lâmina de níquel ou quando muito, um pequeno depósito incipiente junto do rebordo (Figuras 7 e 8).

c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Os depósitos obtidos em catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são análogos aos que se obtêm em níquel puro, com a diferença de que a presença ou ausência de H_2 no sistema não afecta o processo. A Figura 9 mostra um depósito obtido a 500° C. A sua área específica é de $133 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

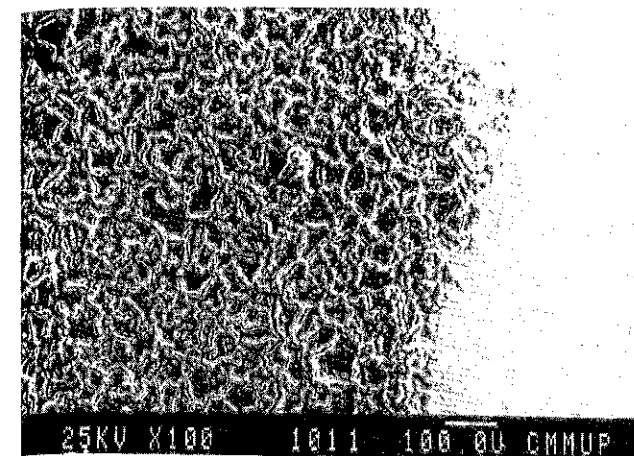


Figura 7
Depósito obtido em níquel
a 600 °C na ausência de
hidrogênio

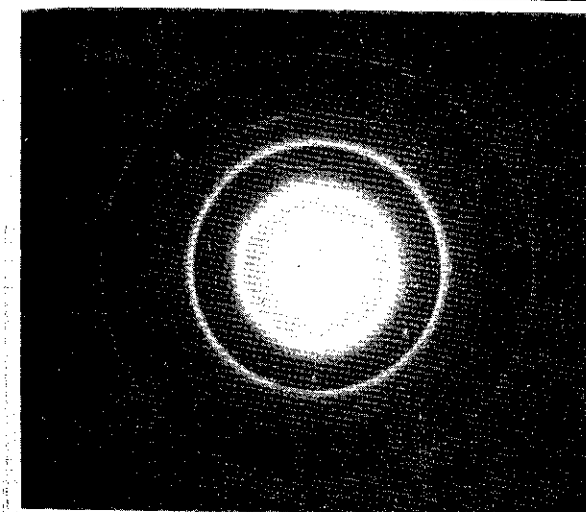


Figura 8
Difracção de electrões
na zona de carbono la-
minar da Figura 7

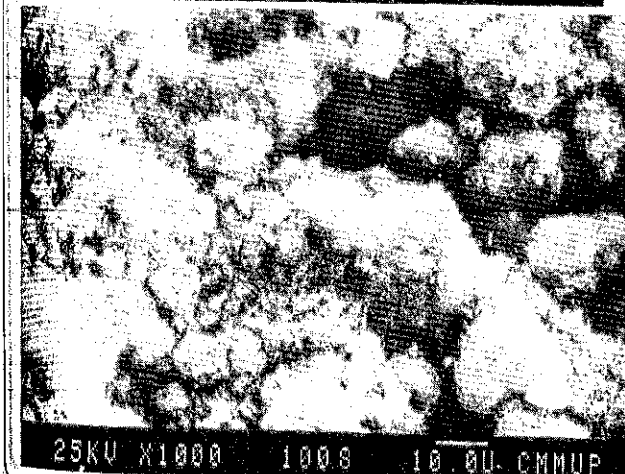


Figura 9
Depósito obtido em
 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

d) TCC - Os depósitos de coque neste catalisador apresentam um aspecto granuloso (Figura 10); a microanálise não revelou qualquer elemento estranho na superfície.

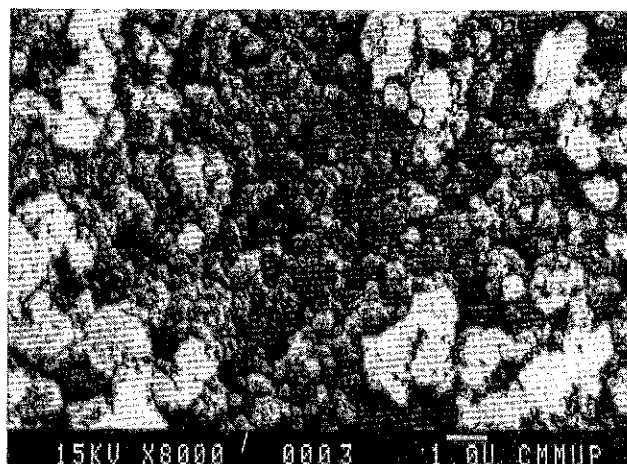


Figura 10

Depósito obtido no catalisador TCC

e) HDS - Os depósitos de coque apresentam igualmente um aspecto granuloso (Figura 11) mas a microanálise revelou diversas situações anômalas. Assim, o catalisador desactivado apresenta concentrações elevadas de ferro na superfície, assim como de cálcio e enxofre. Observam-se nitidamente alguns cristais (possivelmente de CaSO_4) entre a superfície do catalisador e o depósito de coque (Figura 12). A microanálise do catalisador regenerado (após gasificação do coque) continua a acusar a presença de ferro, concentrado na periferia das partículas.

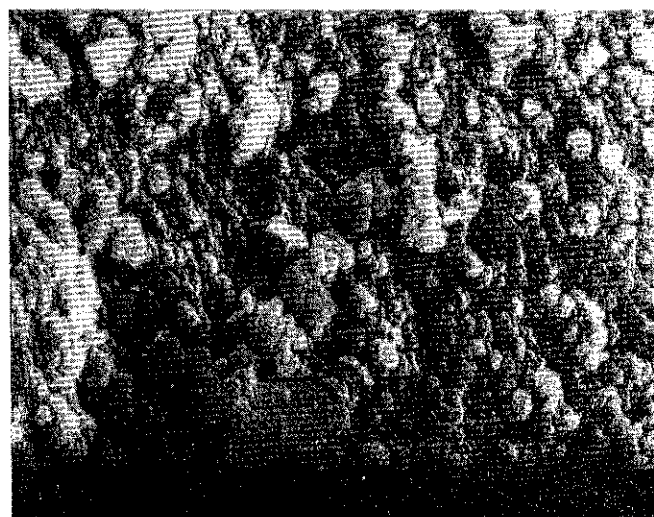


Figura 11

Depósito obtido no catalisador HDS

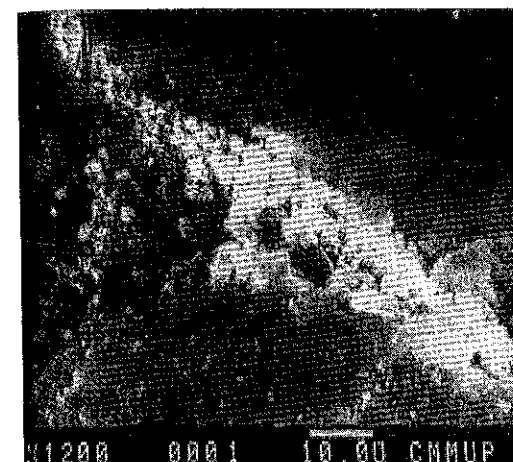


Figura 12

Secção do catalisador HDS

3.2 - Reactividade dos depósitos

A reactividade dos depósitos foi estabelecida por reacção com hidrogénio, a temperatura programada: $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$. A reacção é seguida continuamente registando a perda de peso correspondente ao carbono consumido. No caso do catalisador HDS, contudo, é necessário fazer um ensaio em branco, já que os óxidos de cobalto e molibdénio do catalisador são também reduzidos. Neste caso, a curva de termogravimetria diferencial apresenta 3 picos, correspondentes à vaporização da humidade retida no catalisador ($\approx 2,4\%$), à gasificação do coque, e à redução dos óxidos de Co e Mo ($\approx 5\%$).

Os resultados destes ensaios, resumidos na Tabela 1, mostram que os depósitos de coque em ferro e níquel são extremamente reactivos. O depósito no catalisador HDS tem uma reactividade elevada, enquanto que o depósito no catalisador de TCC é muito pouco reactivo. Estes resultados põem em evidência a acção catalítica dos metais na gasificação do carbono, como se discutirá adiante.

Tabela 1 - Resultados dos termogramas

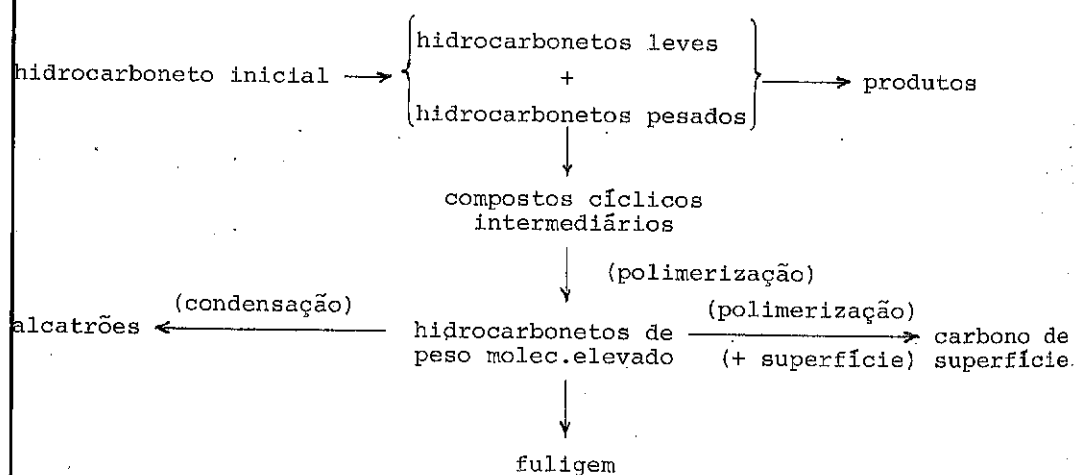
Cat.	Mist. gasosa	W_O (mg)	T_M (K)	r_M (min^{-1})
Fe	$\text{H}_2 + \text{N}_2$	5,0	1074	0,025
Fe	H_2	5,0	995	0,053
Ni	$\text{H}_2 + \text{N}_2$	6,3	938	0,043
HDS	H_2	7,9	485	0,039
TCC	H_2	8,4	1073	0,002

$$r_M = \text{velocidade máxima de gasificação} = 1/W_O \cdot (dw/dt)_{T=T_M}$$

4. DISCUSSÃO

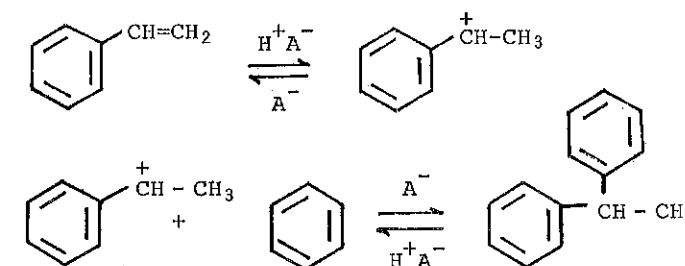
Em geral os depósitos de coque podem conter compostos aromáticos policíclicos de elevado ponto de ebulição (alcatrões) ou carbono (orientado ou não) originado em fase gasosa ou numa superfície (catalítica ou não). O carbono pode apresentar uma grande variedade de estruturas, desde o quase amorfo ao altamente cristalino (1,2). O carbono de fase gasosa (fuligem) é produzido sob a forma de partículas esféricas constituídas por pequenas cristalites que se ligam em estruturas encadeadas. Os carbonos de superfície, por outro lado, constituem filmes com cristalites bem orientadas, de maiores dimensões, menores distâncias interplanares e maiores densidades. No caso de superfícies catalíticas, estes depósitos são obtidos a temperaturas relativamente baixas. O ferro, cobalto e níquel são particularmente activos para a formação de carbono catalítico (3,4), tendo sido observadas e caracterizadas diferentes espécies (5): átomos de carbono adsorvidos, carbites, filmes de carbono e filamentos (geralmente contendo partículas metálicas no topo).

Os mecanismos que originam cada uma destas formas de carbono são também muito diversos. Assim, o carbono pirolítico é formado em fase gasosa por reacções que envolvem radicais livres, podendo visualizar-se o seguinte mecanismo (1):

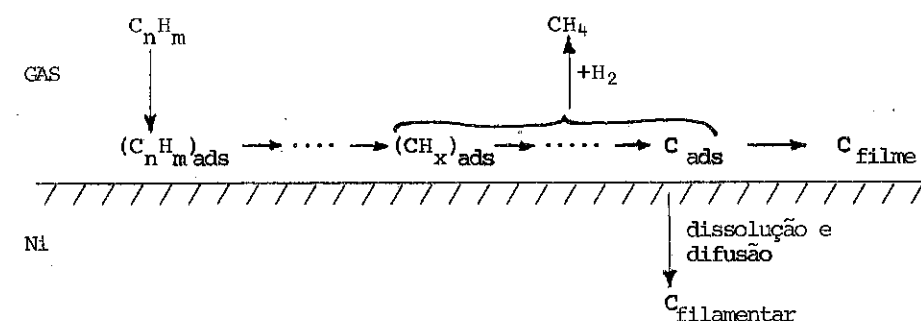


Este tipo de carbono é sobretudo importante em processos de alta temperatura, como o steam-reforming e o steam-cracking. Em processos catalíticos de baixa temperatura (<600° C) não é de esperar que o carbono pirolítico esteja presente no coque (3).

Os carbonos catalíticos podem ser produzidos em óxidos ácidos ou em metais. No primeiro caso, o coque resulta de reacções de polimerização por intermédio de iões carbónio, sobretudo a partir de olefinas, naftenos ou aromáticos, verificando-se proporcionalidade entre a tendência para a formação de coque e a acidez do catalisador ou a basicidade do hidrocarboneto. Uma possível sequência de reacções conduzindo à formação do coque seria, por exemplo (1):



A formação de carbono em catalisadores metálicos apresenta características totalmente diferentes. O seguinte mecanismo foi proposto para a deposição de carbono em níquel (3):



- Após adsorção e desidrogenação do hidrocarboneto, produzem-se átomos de carbono adsorvidos (carbono carbítico);
- Estes podem dissolver-se e difundir através do metal, para crescerem em locais de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão, originando filamentos de carbono que geralmente transportam consigo cristalites metálicas, arrancadas à superfície (carbono filamentar);
- Em certas condições (por exemplo, temperaturas elevadas e ausência de hidrogénio) pode ocorrer o crescimento de carbono sobre a superfície, constituindo filmes que desactivam o metal.

No caso do ferro, o mecanismo deve ser análogo, com a complicação adicional de se poderem formar diversas carbites estáveis (4). Em resultado deste mecanismo, os depósitos de coque em catalisadores e superfícies metálicas contêm partículas metálicas dispersas, como se confirmou por microanálise. Essas partículas constituem um excelente catalisador de gasificação (6) explicando assim a reactividade elevada destes depósitos.

Por outro lado, o coque depositado em catalisadores ácidos não é "catalítico" para a gasificação, e daí a sua baixa reactividade, como se verificou com o catalisador TCC.

O coque depositado no catalisador HDS devia em princípio comportar-se de modo análogo ao TCC, pois é um coque de via ácida. A elevada reactividade observada poderia em princípio atribuir-se à presença de cobalto ou molibdénio resultantes de redução dos respectivos óxidos; contudo, os termogramas mostram que o coque é gasificado antes desta redução ter lugar.

No entanto, a microanálise revelou a presença de quantidades apreciáveis de ferro concentradas à superfície deste catalisador. Esse ferro deve ser proveniente da corrosão do reactor ("metal dusting") já que as cargas processadas (gasóleos) não devem em princípio conter compostos organometálicos, que aparecem sobretudo nos resíduos pesados. São essas partículas de ferro que, catalisando a gasificação, estão na origem da elevada reactividade observada.

5. CONCLUSÕES

Pode portanto concluir-se que a presença de partículas metálicas dispersas nos depósitos de coque, quer resultantes do próprio mecanismo de deposição, quer provenientes de incrustações adventícias, conferem ao depósito uma reactividade elevada, muito superior à dos coques obtidos por via ácida. Este facto deve ser tomado em conta nas operações de regeneração de catalisadores e de descoqueificação dos equipamentos.

No caso particular do catalisador HDS examinado, por exemplo, essa elevada reactividade pode conduzir a um sobreaquecimento excessivo, e consequente sinterização, se se usar o procedimento normal de regeneração do catalisador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do eng. Carlos Moreira de Sá, do Centro de Metalurgia e Ciência dos Materiais da U.P. (CEMMUP) nos trabalhos de microscopia electrónica e microanálise. Este trabalho foi subsidiado pelo Contrato de Investigação nº 52/84 da Universidade do Porto.

REFERÊNCIAS

- (1) TRIMM, D.L. Introduction to catalyst deactivation. J.L.Figueiredo. In: Progress in Catalyst Deactivation. The Hague, Martinus Nijhoff, 1982. p.3-27.
- (2) TRIMM, D.L. Coke formation in the gas phase and on surfaces. J.L. Figueiredo. In: Progress in Catalyst Deactivation. The Hague, Martinus Nijhoff, 1982. p.31-43.
- (3) FIGUEIREDO, J.L. Carbon formation and gasification on nickel. J.L. Figueiredo. In: Progress in Catalyst Deactivation. The Hague, Martinus Nijhoff, 1982. p.45-63.
- (4) TRIMM, D.L. Carbon formation on metals other than nickel, and on alloys. J.L.Figueiredo. In: Progress in Catalyst Deactivation. The Hague, Martinus Nijhoff, 1982. p.65-79.
- (5) McCARTY, J.G. & Wise, H. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. J.Catalysis, New York, 57(3): 406-416, Maio 1979.
- (6) FIGUEIREDO, J.L. et alii. Gasification of carbon deposited on metallic catalysts. J.L.Figueiredo. In: Carbon and Coal Gasification-Science and Technology. The Hague, Martinus Nijhoff, no prelo.

HIDROGENAÇÃO DO ALENO SOBRE CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS

. Nivaldo Cabral Kuhnen¹
 . Samuel Thomson²
 . Geoffrey Webb³

RESUMO

Na hidrogenação do aleno sobre Ir/Al₂O₃ a atividade do catalisador decresce progressivamente até um estado estacionário de atividade constante. Esta desativação é irreversível a 293K e só pode ser efetuada por uma mistura de aleno e hidrogênio; aleno sozinho não desativa o catalisador. A seletividade e a ordem da reação são independentes da atividade catalítica. Adsorção de [¹⁴C]propileno sobre Ir/Al₂O₃ ocorre irreversivelmente a 293K em dois estágios distintos: uma região primária não-linear e uma região secundária linear. A adsorção de propileno na região primária ocorre, predominantemente, como um processo dissociativo. A região secundária é um processo de adsorção, predominantemente, não dissociativo uma vez que não ocorre formação de propano. O processo de hidrogenação catalítica é relacionado com as espécies de hidrocarbonetos adsorvidos na região secundária.

ABSTRACT

In the hydrogenation of allene over Ir/Al₂O₃ the activity of the catalyst progressively decreases to a steady state constant activity. This deactivation is irreversible at 293K and can only be affected by allene + hydrogen reaction mixtures; allene alone produces no significant deactivation. The selectivity and overall reaction order are independent of the catalytic activity. Adsorption of [¹⁴C]propylene over Ir/Al₂O₃ occurs in two distinct stages: a non-linear primary region followed by a linear secondary region. The adsorption of propylene in the primary region is a predominantly dissociative process. The secondary adsorbed species may be considered to be associatively bonded, since no propane was detected in the gas phase during the build-up of the secondary region of the isotherm. Hydrogenation catalysis is associated with the hydrocarbon species adsorbed on the secondary region.

1. Ph.D., Químico de Petróleo da PETROBRÁS
2. D.Sc., Professor da UNIVERSIDADE DE GLASGOW
3. D.Sc., Professor da UNIVERSIDADE DE GLASGOW

1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos sobre a adsorção e hidrogenação do etileno e do acetileno aparecem na literatura, porém poucos trabalhos tem sido publicados relativos à adsorção e hidrogenação do aleno. A hidrogenação de hidrocarbonetos com mais de uma insaturação, catalisada por metal, mostra vários aspectos e apresenta muitos problemas essencialmente diferentes daqueles encontrados na hidrogenação de monoolefinas. Assim, um acetileno ou uma diolefina hidrogenará geralmente para dar tanto uma monoolefina como um alcano, e o sistema pode mostrar preferência para qualquer dos produtos.

Todos os metais do grupo VIII catalisam a hidrogenação do aleno⁽¹⁻³⁾. Em um artigo anterior⁽⁴⁾ apresentamos estudos da adsorção e hidrogenação do aleno sobre ródio suportado em alumina. Mostrou-se que a adsorção de hidrocarbonetos C₂ e C₃ é caracterizada por uma região primária e uma região secundária. Os resultados mostram também que a reação de hidrogenação ocorre sobre um catalisador o qual é efetivamente coberto por resíduos hidrocarbonáceos, sendo estas as espécies responsáveis pelo processo da adsorção primária. Como estes estudos demonstraram a utilidade do uso de [¹⁴C]alcenos como traço radioativo para a elucidação do mecanismo da hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos insaturados ampliaram-se estes estudos para catalisadores de irídio suportado sobre alumina e cujo resultados estão apresentados abaixo.

2. EXPERIMENTAL

Catalisador

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

Antes de ser utilizado, o catalisador foi reduzido em uma corrente de hidrogênio (10cm³.min⁻¹) a 473K por 12 horas. A ativação foi complementada pelo aquecimento, em uma atmosfera de hidrogênio purificado, a 623K por mais 6 horas. O catalisador foi então evacuado por 6 horas a 623K, antes de ser levado a temperatura ambiente sob vácuo.

Materiais

Aleno e propileno (Mathieson Inc.) não continham impurezas detectáveis por cromatografia gasosa. $[^{14}\text{C}]$ propileno foi preparado pela desidratação catalítica do 1,3 - $[^{14}\text{C}]$ propan-2-ol (0,25 mCi, atividade específica = $9,1 \text{ mCi mmol}^{-1}$), fornecido pelo Radiochemical Center, Amersham. A desidratação foi realizada injetando-se quantidades de $0,1 \text{ cm}^3$ do propanol marcado, diluído até a atividade específica requerida com propanol não radioativo, em uma corrente de nitrogênio seco passando sobre o leito catalítico formado de 7,2g de alumina-H (Spencer), contendo 10% de cloreto de potássio. A água produzida foi removida da corrente do efluente por uma trapa de gelo-água. A pureza do $[^{14}\text{C}]$ propileno de 99% foi determinada por cromatografia gasosa.

Aparelhagem

A aparelhagem foi similar aquela descrita anteriormente(5). Consistia de um reator a volume constante ($\sim 500 \text{ cm}^3$) com dois contadores de radiação Geiger-Müller, intercalibrados, que permitiam a direta observação das espécies adsorvidas durante a adsorção e os processos subsequentes. O reator estava ligado a um sistema de alto vácuo convencional isento de mercúrio. Acoplado ao reator encontravam-se um sistema de análise cromatográfica e um contador proporcional de radiação que permitiam, através de uma válvula de amostragem, a análise dos produtos durante a reação.

Procedimento

A adsorção do material radioativo foi investigada admitindo-se alíquotas do material marcado no reator e determinando-se a contagem radioativa da superfície do catalisador e da fase gasosa após cada adição. Nas reações de hidrogenação uma mistura de hidrogênio e de hidrocarboneto, geralmente na razão de 3 para 1, era admitida no reator até a pressão desejada (48 torr). A reação era acompanhada pela queda de pressão registrada em um transdutor de pressão e amostras eram retiradas durante o curso da reação para análise dos produtos.

3. RESULTADOS

Hidrogenação do Aleno e Atividade Catalítica

O gráfico da queda de pressão contra o tempo, para a hidrogenação de 12 torr de aleno com 36 torr de hidrogênio mostrou que a reação ocorre em dois estágios distintos, sendo que o segundo estágio é acompanhado de um aumento na velocidade da reação a uma queda de pressão de $18,6 \pm 0,5$ torr (figura 1). A reação apresenta-se como de primeira ordem com relação a pressão total até o início do segundo estágio.

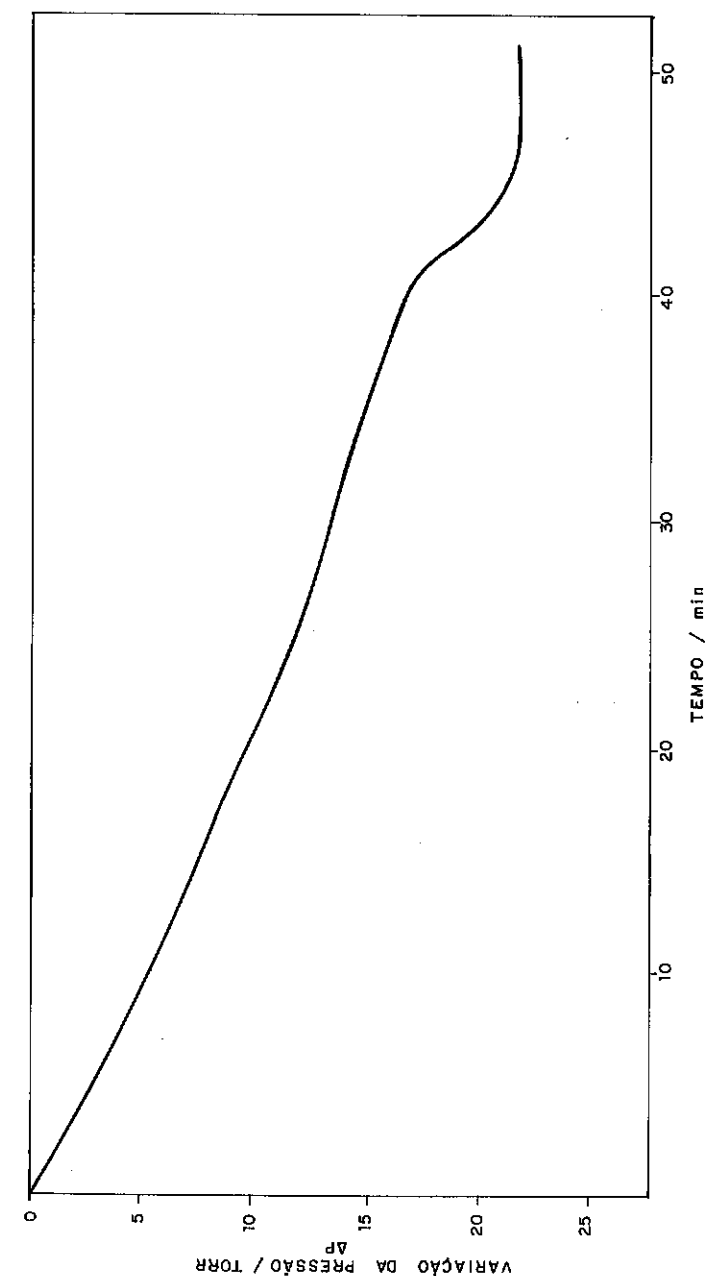


FIGURA 1 - CURVA DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO COM O TEMPO PARA A HIDROGENAÇÃO DE 12,0 TORR DE ALENO COM 36,0 TORR DE HIDROGÊNIO SOBRE $0,20 \text{ g Ir / Al}_2\text{O}_3$

A seletividade S , definida como:

$$S = p(C_3H_6) / [p(C_3H_6) + p(C_3H_8)]$$

depende do avanço da reação decrescendo ligeiramente de 0,464 até 0,424.

Em uma série de reações similares sobre a mesma amostra do catalisador foi observado que a atividade decrescia progressivamente até um "estado estacionário" de atividade constante como mostra a figura 2. Esta desativação não teve nenhum efeito sobre o ponto de aceleração da reação e a seletividade para a formação de propileno permaneceu constante para uma mesma conversão. O processo de desativação somente ocorria com uma série de reações de hidrogenação do aleno. A presença do aleno (200 torr) a temperatura ambiente como pré-tratamento do catalisador ou a estocagem do catalisador em hidrogênio não resultaram em efeitos sobre a taxa de desativação ou sobre o valor da atividade no "estado estacionário".

Adsorção do $[^{14}C]$ propileno sobre catalisador virgem e no estado estacionário

Em uma amostra de 0,20g de Ir/Al_2O_3 previamente reduzida a isoterma de adsorção do $[^{14}C]$ propileno foi de uma forma similar aquelas observadas para a adsorção do $[^{14}C]$ propileno e $[^{14}C]$ etileno sobre $Rh/Al_2O_3(4)$, mostrando uma região primária não-linear e uma região secundária linear (figura 3). A extensão da adsorção da região secundária linear aumenta com o aumento da pressão, não houve formação de um platamar embora pressões superiores a 4 torr fossem utilizadas.

Os efeitos de vários tratamentos sobre $[^{14}C]$ propileno pré-adsorvidos foram investigados e os resultados estão na Tabela 1 para um catalisador recém reduzido e na Tabela 2 para um catalisador no estado de atividade constante (estado estacionário).

A adsorção do propileno em uma amostra de catalisador no estado estacionário (após 14 reações de hidrogenação) também foi investigada e é mostrada na figura 4.

Uma comparação entre a quantidade de $[^{14}C]$ propileno adsorvido em um catalisador no estado estacionário, na ausência e na presença de 12 torr de aleno, mostrou que a presença do aleno reduz a capacidade adsortiva da superfície em aproximadamente 65% (figura 4).

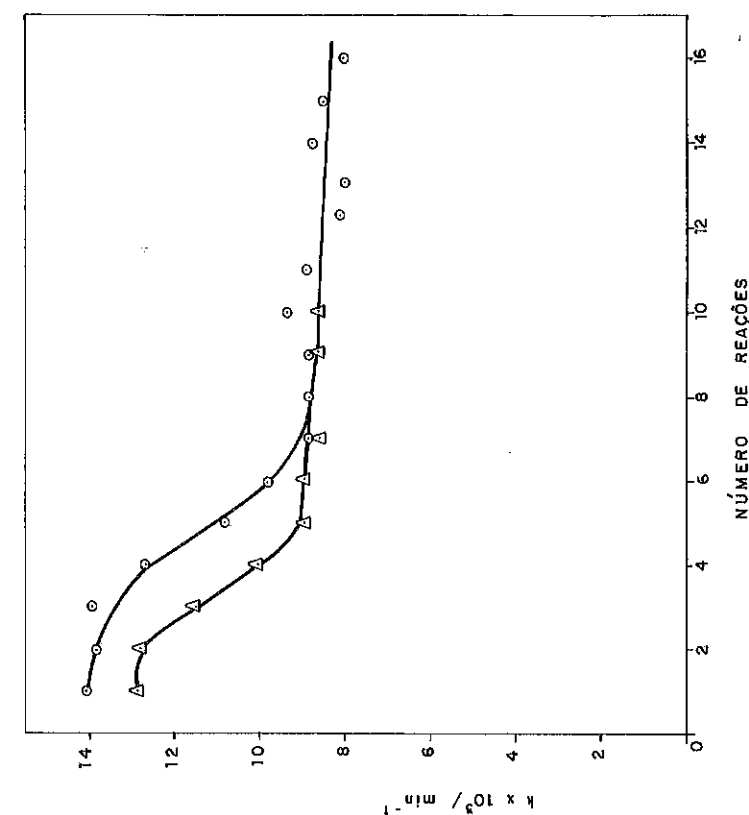


FIGURA 2 - VARIAÇÃO DA CONSTATNE DE PRIMEIRA ORDEM COM O NÚMERO DE REAÇÃO PARA 0,2g Ir/Al_2O_3 A 293K (○, Δ, CORRESPONDEM A DUAS MEDIDAS) $[(P_{C_3H_4})_0 = 12,0 \text{ TORR}; (P_{H_2})_0 = 36,0 \text{ TORR}]$

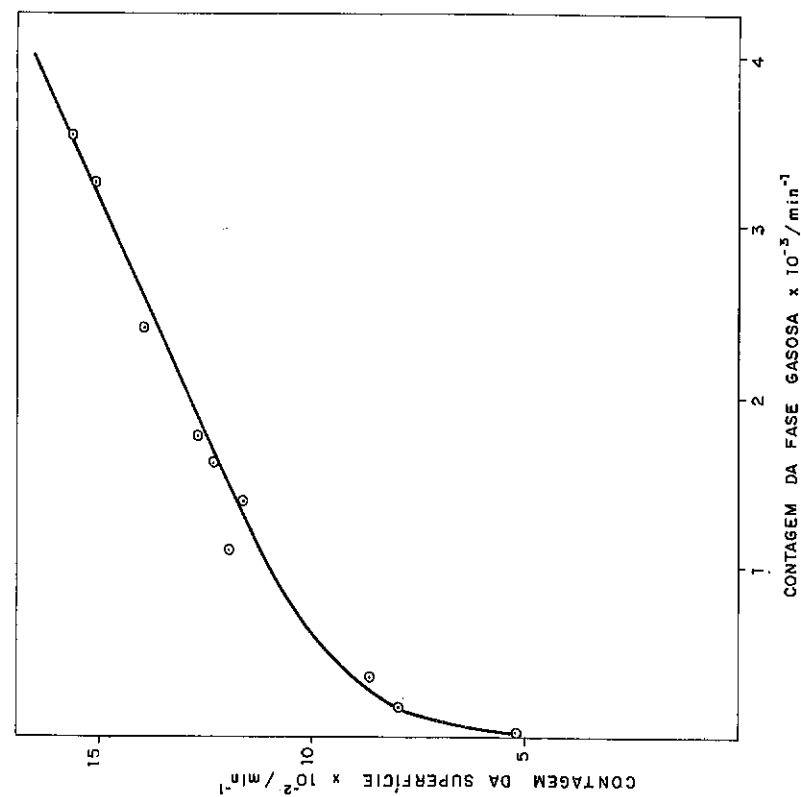


FIGURA 3 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO $[^{14}\text{C}]$ PROPILENO SOBRE 0,20g Ir/ALUMINA PREVIAMENTE REDUZIDO

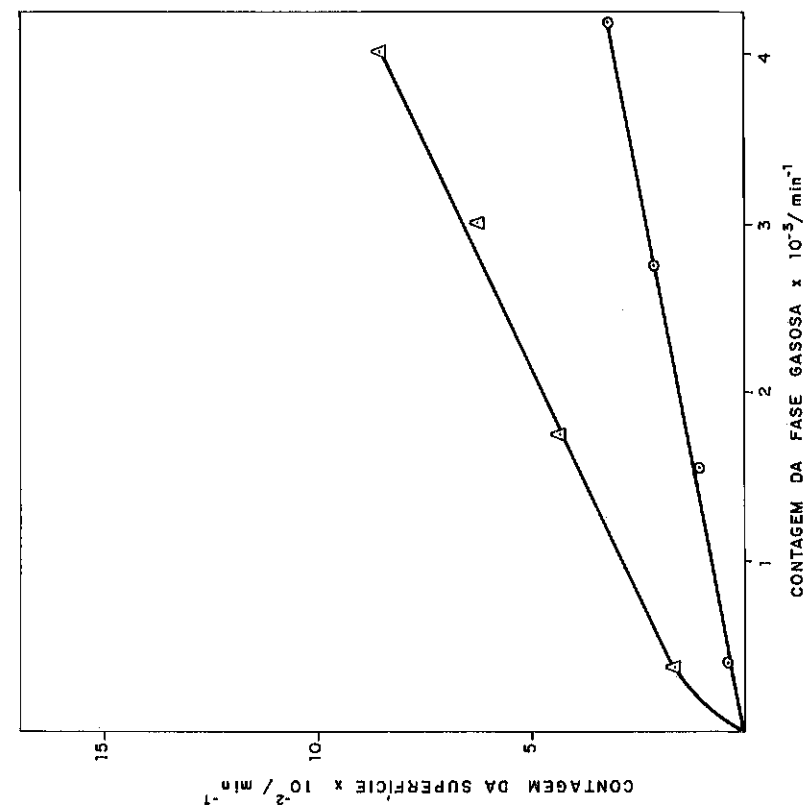


FIGURA 4 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO $[^{14}\text{C}]$ PROPILENO SOBRE 0,20g Ir/Al₂O₃ NO ESTADO ESTACIONÁRIO EM AUSÊNCIA (Δ) E PRESENÇA (\circ) DE 12,0 TORR DE ALENO

TABELA I

EFEITO DE VÁRIOS TRATAMENTO SOBRE $[^{14}\text{C}]$ PROPILENO PRÉ-ADSORVIDO
EM 0,20g DE $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ RÉCEM REDUZIDO

Tratamento	Contagem Radioativa (cpm)
a) Contagem da superfície após a construção da isoterma de adsorção.	1653
b) Sistema evacuado por 1 hora.	1420
c) Admissão de 12 torr de propileno.	1421
d) Sistema evacuado por 1 hora.	1408
e) Admissão de 12 torr de aleno.	1348
f) Sistema evacuado por 1 hora.	1311
g) Admissão de 36 torr de hidrogênio.	498
h) Sistema evacuado.	459
i) Reconstrução da isoterma de adsorção	1724

TABELA II

EFEITO DE VÁRIOS TRATAMENTO SOBRE $[^{14}\text{C}]$ PROPILENO PRÉ-ADSORVIDO
EM 0,20g DE $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NO ESTADO ESTACIONÁRIO

Tratamento	Contagem Radioativa (cpm)
a) Contagem da superfície após a construção da isoterma de adsorção	786
b) Sistema evacuado por 1 hora.	562
c) Admissão de 12 torr de propileno.	549
d) Sistema evacuado por 1 hora.	539
e) Admissão de 12 torr de aleno.	519
f) Sistema evacuado por 1 hora.	519
g) Admissão de 36 torr de hidrogênio.	274
h) sistema evacuado por 1 hora.	265

4. DISCUSSÃO

A hidrogenação do aleno sobre $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra que a atividade catalítica decresce, quando o catalisador é utilizado para uma série de reações de hidrogenação similares, tendendo à uma atividade estacionária. Sugere-se que o processo de desativação não se relacione com um processo de envenenamento devido a fatores externos, como impurezas(O_2), uma vez que a atividade catalítica não tende a zero. Tratamento do catalisador só com aleno, antes da série de reações, não afeta o processo de desativação. Esta observação afasta a possibilidade de que carbetos na superfície ou outras espécies deficientes em hidrogênio resultantes da adsorção dissociativa do aleno sejam responsáveis pelo processo de desativação. Resultados anteriores(4) sobre a adsorção do $[^{14}\text{C}]$ monóxido de carbono mostraram que o fenômeno da desativação não pode ser explicado como um bloqueio dos sítios de adsorção de hidrogênio. Assim o fenômeno da desativação deve resultar de uma redução dos sítios ativos na superfície do catalisador resultante da interação do aleno com o hidrogênio na superfície do catalisador.

Os resultados da figura 3 mostram que o $[^{14}\text{C}]$ propileno foi adsorvido sobre toda a faixa de pressão utilizada e não cessou após atingir um patamar como acontece com o monóxido de carbono(4). Assim a adsorção do propileno mostra duas regiões distintas, uma região primária não-linear seguida de uma região secundária linear. A observação de que, após a adsorção do $[^{14}\text{C}]$ propileno, mesmo as espécies adsorvidas na região secundária linear, não sofrem troca molecular com propileno ou aleno gasoso e nem podem ser removidas por evacuação, mostra que a adsorção é efetivamente irreversível.

O processo de desativação resulta no quase total desaparecimento da região primária (figura 4) no sentido de que esta região torna-se completamente preenchida com espécies hidrocarbonáceas permanentemente retidas. Assim, no estado estacionário, nenhum propileno adsorvido na região primária pode ser hidrogenado. Com o catalisador em seu estado estacionário a isoterma do $[^{14}\text{C}]$ propileno não mostrou uma região primária, porém a região secundária permaneceu quase a mesma. Estes resultados indicam que a hidrogenação do propileno está associada com a região secundária.

A natureza das espécies adsorvidas secundariamente foi examinada indiretamente pela, análise da fase gasosa, durante a construção da isoterma de adsorção. Estas espécies podem ser consideradas como ligadas associativamente, pois nenhum propano foi detectado na fase gasosa durante a construção da região secundária da isoterma (durante a construção da região

primária da isoterma, a fase gasosa é constituída somente de propano identificando assim uma adsorção dissociativa). Evacuação do reator, removeu 30% das espécies adsorvidas secundariamente sobre um catalisador no estado estacionário.

Como a taxa de hidrogenação varia com a quantidade de propileno adsorvido primariamente, a participação destas espécies no processo de hidrogenação deve ser considerada. O mecanismo para hidrogenação catalítica de hidrocarbonetos insaturados sobre metais, proposto por Thomson e Webb(6), é baseado na transferência de hidrogênio entre uma espécie hidrocarbonácea deficiente em hidrogênio adsorvida e um alceno ou alcino adsorvido associativamente, ao invés da adição direta do hidrogênio a um hidrocarboneto adsorvido associativamente.

A similaridade entre os resultados observados previamente com acetileno(7) e os resultados do presente trabalho levam a sugestão de que a hidrogenação do aleno está também relacionada com as espécies adsorvidas secundariamente, as quais são adsorvidas associativamente como uma sobrecamada sobre hidrocarbonetos adsorvidos dissociativamente que efetivamente cobrem o catalisador. Infelizmente não foi possível obter ou sintetizar o $[^{14}\text{C}]$ aleno e a sugestão acima é baseada somente nas similaridades entre estudos de adsorção do $[^{14}\text{C}]$ propileno durante a hidrogenação do aleno e estudos prévios(7) de adsorção do $[^{14}\text{C}]$ etileno durante a hidrogenação do acetileno.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) C.P. Khulbe and R.S. Mann, In: "Proc. 6th Int. Congr. Catal.", ed. G.C. Bond and F.C. Tompkins, The Chemical Society, London (1977), vol.1, p.447.
- (2) R.S. Mann and D.E. Tiu, *Can. J. Chem.*, 46, 3249 (1968).
- (3) R.S. Mann and A.M. Shah, *Can. J. Chem.*, 50, 1793 (1972)
- (4) N.C. Kuhnien, S.J. Thomson e G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 79, 2195, (1983).
- (5) N.C. Kuhnien e G. Webb. in "2^o Seminário de Catálise" ed. Inst. Brasileiro de Petróleo/Comissão de Catálise, Rio de Janeiro (1983) p.109.
- (6) S.J. Thomson and G. Webb, *J.C.S. Chem. Comm.*, p.526 (1976)
- (7) A.S. Al-Ammar e G. Webb, *J.C.S. Faraday I*, 74, 657 (1978).

3^o SEMINÁRIO DE CATÁLISE

HIDROGENAÇÃO DO BENZENO E TRANSFORMAÇÃO DE CICLOEXANO SOBRE CATALISADORES Ir-Sn/ Al_2O_3

Fábio H.L.A. Ribeiro¹
 Wilma A. Gonzalez²
 Arnaldo C. Faro Jr.³
 Yiu Lau Lam⁴

RESUMO

As reações de hidrogenação do benzeno e de transformação do cicloexano, em fase gasosa foram utilizadas como teste catalítico visando observar a interação entre Ir e Sn suportados em Al_2O_3 .

Estes testes mostraram um decréscimo na velocidade de reação com o aumento da razão $\frac{\text{Sn}}{\text{Ir}}$ ou com o aumento do teor de metal (para razões constantes $\frac{\text{Sn}}{\text{Ir}}$), porém, para a reação de hidrogenação do benzeno, este decréscimo foi mais acentuado.

A reação de transformação do cicloexano mostrou ser mais sensível à presença de Ir que não interagiu com o Sn.

Algumas interpretações destas diferenças foram discutidas.

ABSTRACT

Gas phase benzene hydrogenation and cyclohexane transformation were compared as catalytic tests for Ir-Sn interaction on alumina support.

Both reactions decreased in rate with increase $\frac{\text{Sn}}{\text{Ir}}$ ratio or with increase metal loading at constant Sn/Ir ratio. Yet, this decrease was more marked for benzene hydrogenation, while the cyclohexane transformation was more sensitive to the presence of active Ir not interacting with Sn. Some interpretations of these differences were discussed.

¹ MC, Estudante da Univ. Stanfórd

² MC, Professora do Instituto Militar de Engenharia

³ Ph.D, Eng. Químico, CENPES, Petrobrás

⁴ Ph.D, Eng. Químico, CENPES, Petrobrás

1. INTRODUÇÃO

Tanto a hidrogenação de benzeno como a transformação de cicloexano têm sido empregadas como reação teste, na literatura (1), para elucidar as propriedades de catalisadores metálicos.

Pequenas variações da ligação química de espécies que interagem com a superfície do catalisador podem causar grandes variações na velocidade de reação (baseado em Arrhenius) e na distribuição de produtos, de modo que os testes microcatalíticos são métodos de caracterização muito sensíveis. De acordo com o princípio da microrreversibilidade, a hidrogenação do benzeno e a desidrogenação do cicloexano ocorrem sobre o mesmo tipo de sítios e, conseqüentemente, possuem a mesma sensibilidade à interação entre dois metais. Entretanto, a hidrogenação do benzeno pode ser realizada a temperaturas relativamente menores ($\leq 423\text{K}$). Por isso é mais apropriada para o acompanhamento dos estágios de preparação de catalisadores.

De outro lado, a hidrogenólise do cicloexano, reação que ocorre paralelamente à desidrogenação, exige normalmente um conjunto de átomos ativos e, portanto, fornece melhor indicação da interação de um metal ativo com um outro não ativo.

Neste estudo, as duas reações foram aplicadas como meio de caracterização de catalisadores de Ir, Sn. Foi dada ênfase aos catalisadores de baixo teor metálico, para os quais outros métodos físico-químicos são menos sensíveis.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por co-impregnação com excesso de soluções de cloretos de irídio e estanho (2). O suporte utilizado foi $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, da Degussa, não porosa, de área específica de $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

A mistura suporte-precursor foi colocada em um evaporador rotativo e então aquecida em banho maria (313K), à pressão reduzida, com agitação constante, por $\frac{1}{2}\text{h}$.

Após esta etapa, o catalisador foi seco em estufa à 383K , por 1h e reduzido, a 723K , por 2 horas, com fluxo de hidrogênio de $1\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$.

2.2. Caracterização dos Catalisadores por Adsorção

A caracterização foi realizada por quimissorção de hidrogênio e por titulações hidrogênio-oxigênio em um aparelho clássico de volumetria (3).

A quimissorção direta de hidrogênio foi utilizada para a determinação de áreas metálicas e as titulações hidrogênio-oxigênio, para informações quanto à interação entre irídio e estanho.

2.3. Caracterização por Teste Microcatalítico

2.3.1. Hidrogenação do Benzeno

A hidrogenação do benzeno, em fase gasosa, foi realizada em um reator de recirculação, em vidro pirex, com pressão parcial de benzeno de $0,13\text{kPa}$, diluído em H_2 (4).

Uma massa de catalisador foi colocada no reator e seca a 383K por 1h , com fluxo de N_2 de $1\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Após esta etapa, a temperatura foi diminuída até a temperatura ambiente. O reator foi então isolado e evacuado. Em seguida, introduziu-se um fluxo de $1\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ de H_2 , até atingir a pressão atmosférica.

A temperatura foi elevada até 723K , com uma taxa de aquecimento de $5\text{K}.\text{min}^{-1}$. O catalisador foi então reduzido, ao atingir esta temperatura, por 2h .

Após a redução, diminuiu-se a temperatura até 373K (temp. reacional), mantendo-se o fluxo de H_2 .

O reator foi então isolado e o restante do sistema evacuado ($2,7.10^{-3}\text{Pa}$). Introduziu-se o benzeno em pressões de $0,13\text{kPa}$, fazendo-o passar sobre o leito catalítico. O produto da reação foi analisado por cromatografia gasosa.

2.3.2. Transformação do Cicloexano

A reação de transformação do cicloexano, também em fase gasosa, foi realizada num reator de vidro pirex, de fluxo contínuo, com uma pressão parcial de ciclohexano de $5,3\text{kPa}$, diluído em hidrogênio (3).

Para este teste, utilizou-se uma massa de catalisador de $50\text{--}300\text{mg}$ diluída, em duas vezes, a sua massa em material inerte (SiO_2).

Inicialmente um fluxo de $1\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ de H_2 foi passado sobre o catalisador durante 10min, à temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se a redução por 2 h a 723K. Após esta etapa, a temperatura foi diminuída até a temperatura reacional. O catalisador foi então isolado em hidrogênio e o fluxo deste gás desviado para o conjunto saturador-condensador, procedendo-se a purga.

A mistura de hidrogênio-cicloexano foi então passada sobre o catalisador, marcando-se o início da reação; o tempo de duração foi de 30 min. Após o período reacional, isolou-se o sistema saturador-condensador e purgou-se o catalisador. Ao fim desta limpeza, aumentou-se a temperatura e repetiu-se o procedimento acima descrito.

Os produtos de reação foram acompanhados por cromatografia gasosa. Foi utilizada uma coluna de aço inoxidável de $4\text{m} \times \frac{1}{8}$ " com um suporte / Chromosorb WHP 80/100 impregnada com 10% de dinonil ftalato, a 310K e com fluxo de hidrogênio de $0,3\text{cm}^3\text{s}^{-1}$.

3. RESULTADOS

3.1 - Adsorção

Os resultados das medidas de adsorção do hidrogênio e do oxigênio estão mostrados na Tabela 1.

Tab. 1: Quimissorção e Titulação Volumétrica de H_2 e O_2 à 293K.

Cat: $\text{M-M}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		Moles/átomo-g de Ir Sn/Ir(razão atômica)	QH	TO	TH	$\frac{\text{TO}}{\text{TH}}$	$\frac{\text{TH}}{\text{QH}}$	$\frac{\text{TH}}{\text{TO}}$
% Ir	% Sn							
1,00	-	0	0,31	-	-	1,50*	3,00*	2,00*
1,00	0,66	1,10	0,25	0,90	1,40	3,60	5,60	1,60
0,29	0,08	0,50	0,40	1,90	1,50	5,00	3,90	0,80
5,00	1,40	0,40	0,15	0,71	1,00	4,70	6,50	1,40
5,00	3,10	1,00	0,14	0,80	1,10	5,70	7,90	1,40

Comparando-se os pares de catalisadores que possuem aproximadamente a mesma razão molar (5% Ir-3,1% Sn com 1% Ir-0,66% Sn e 0,29% Ir-0,08% Sn com 5% Ir-1,4% Sn), observa-se que, quanto maior o teor metálico, menor o valor de QH. Este efeito pode ser devido a uma menor dispersão ou a uma interação mais intensa entre o Ir e Sn para os catalisadores de alto teor metálico.

Os dados das razões $\frac{\text{TO}}{\text{TH}}$, $\frac{\text{TH}}{\text{QH}}$, $\frac{\text{TH}}{\text{TO}}$ são bastante distintos dos valores esperados para irídio puro, o que indica uma interação entre o irídio e o estanho, já que o $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não adsorve H_2 e O_2 . Estas observações estão de acordo com os resultados discutidos anteriormente.

3.2. Hidrogenação do Benzeno

Os resultados da hidrogenação do benzeno são mostrados na tabela 2.

Tab. 2: Hidrogenação do Benzeno a 373K

$P\text{O}_2=1,1\text{kPa}$

$P\text{H}_2=100,2\text{kPa}$

Catalisador		$k \times 10^6$ (moles. s^{-1})
% Ir	% Sn	
1,00	-	216,00
1,00	-	540,00
1,00	0,16	78,00
1,00	0,30	7,20
1,00	0,63	3,60
5,00	1,40	486,00
5,00	3,10	3,60
0,29	0,08	90,00

Observa-se que, pelo aumento do teor de Sn, tanto para os catalisadores 1% como para os de 5% de Ir, há um decréscimo de velocidade de hidrogenação.

Esta observação leva a duas interpretações:

1º) O Sn interagiria somente com uma parte do irídio, formando liga Ir-Sn, que é praticamente inativa na hidrogenação. O Ir livre restante seria responsável pela atividade catalítica.

2º) Todos os átomos de Ir já teriam interagido com os de Sn, mas com o aumento do teor Sn/Ir, aumentou o efeito do Sn como envenenador do Ir.

Estas hipóteses foram testadas através da reação de transformação do cicloexano, descrita no próximo item, uma vez que a presença do irídio não ligado ao estanho causa hidrogenólise.

3.3. Transformação do Cicloexano

A tabela 3 mostra os resultados da reação de transformação do cicloexano (Fig. 1).

Tab. 3: Energia de Ativação Aparente na Transformação do Cicloexano.

Catalisador		Ea (kJ.mol ⁻¹)		Presença de Hidrogenólise
% Ir	% Sn	C ₆ H ₆	M-C ₆ H ₁₄	
1,00	-	235	71	Sim
1,00	0,17	109	-	-
1,00	0,30	155	-	-
5,00	1,40	218	71	Sim
0,29	0,08	126	-	-

Na presença de hidrogenólise, a energia de ativação aparente para a reação de desidrogenação do cicloexano está na faixa de 210kJ.mol⁻¹.

Os catalisadores bimetálicos de teor de irídio ≤ 1% não apresentam atividade para a reação de hidrogenólise, indicando o efeito de cobertura do Sn sobre o Ir. Neste caso, a energia de ativação aparente fica na faixa de 130kJ.mol⁻¹.

Os catalisadores, que apresentaram atividade para hidrogenólise, estão listados na tabela 4, onde pode-se observar as seletividades para a transformação do cicloexano.

Tab. 4: Seletividade para a Reação de Transformação do Cicloexano à 509K

Catalisador		Produtos				
% Ir	% Sn	CH ₄ +C ₂ H ₆	n-C ₃ H ₈	nC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₄	nC ₆ H ₆
1,00	-	13	6	9	51	30
5,00	1,40	4	2	4	14	84

A distribuição dos produtos obtidos para os catalisadores de Ir puro e Ir-Sn não foi a mesma.

A seletividade à desidrogenação foi maior para o catalisador de Ir-Sn. Assim a interpretação dos dados de desidrogenação sugere que

a maior parte do Ir, no catalisador, está ligado ao Sn, fato este concordante com os resultados da adsorção e titulação. Entretanto, há uma fração de Ir que não interage com o Sn e que promove a reação de hidrogenólise.

As velocidades de conversão do cicloexano à 509K são mostradas na tabela 5.

Tab. 5: Velocidade de Conversão do C₆H₁₂ a 509K
pC₆H₁₂=5,3KPa pH₂=96KPa

Catalisador		Razão Atômica Sn/Ir	V ₀ (moles C ₆ H ₆ .s ⁻¹)
% Ir	% Sn		
1,00	-	0	18,00
1,00	0,17	0,27	24,00
1,00	0,30	0,50	9,00
0,29	0,08	0,45	13,00
5,00	1,40	0,43	1,80

Esses dados indicaram que o aumento da razão de $\frac{Sn}{Ir}$, para os catalisadores de 1%Ir, assim como o aumento do teor metálico mostraram um decréscimo de velocidade de reação.

Estas observações são consistentes com o fato que, para a mesma razão $\frac{Sn}{Ir}$, um aumento de teor total de metal causa uma diminuição da dispersão e, então, o efeito de cobrimento do Ir por Sn é mais efetivo.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados encontrados para os catalisadores de baixo teor metálico (0,3-1%Ir) mostraram-se concordantes com aqueles encontrados para os de alto teor (~ 5% de Ir). A adição de Sn em catalisadores de Ir mostrou a supressão da reação de hidrogenólise e decréscimo na energia de ativação aparente da reação de desidrogenação. A primeira observação foi interpretada como uma indicação da formação de liga Ir-Sn e diluição dos átomos ativos de Ir pelos de Sn(5,6,7). E a segunda o efeito ligante do Sn sobre Ir causou uma diminuição da energia de dessorção do benzeno(8). Entretanto, na liga, os possíveis estados do estanho, serão objetivos de estudo no futuro.

O aumento do teor de $\frac{Sn}{Ir}$ causou um decréscimo nas velocidades de reação para os dois testes catalíticos, porém, este efeito é mais acentuado para os catalisadores de maior teor metálico total (Fig. 2). Estes também são consistentes com os modelos propostos anteriormente na literatura (9), que indicam ocorrer uma competição entre o suporte (Al_2O_3) e o Irídio, pelo estanho e que este, ligado ao irídio, cobre parcialmente ou totalmente a superfície do irídio.

Em caso extremo, pode-se considerar que o Sn adsorve sobre o Ir, conforme a observação feita por Sinfelt e col., quanto às interações existentes entre Ru-Cu e Os-Cu (10).

Comparando-se a sensibilidade ou a utilidade das duas reações testes, nas condições utilizadas, verificou-se que a velocidade de hidrogenação do benzeno é bastante sensível à variação de Sn/Ir (fig. 1). Entretanto, o efeito do Sn sobre o Ir na velocidade pode ser totalmente mascarado em amostras, nas quais, o Ir não se ligou totalmente ao Sn. Portanto, essa reação não pode ser aplicada isoladamente.

A transformação de cicloexano embora indicasse Ir não ligado em determinadas amostras de Ir-Sn, não mostrou uma variação pronunciada de velocidade em função da razão $\frac{Sn}{Ir}$ quando comparada à reação de hidrogenação do benzeno. Então, como testes simples, as duas reações deverão ser aplicadas em conjunto para elucidar a interação entre os dois metais no suporte.

Experiências tais como desativação do cicloexano e hidrogenação competitiva estão sendo realizadas, visando melhor compreensão dos efeitos observados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G.A. SOMORJAI, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, 1981.
2. D.S. CUNHA, Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1981.
3. W.A. GONZALEZ, R. FRETU e Y.L.LAM, 7º Simpósio Iberoamericano de Catálise, julho. 1980, La Plata, Argentina.
4. F.H.L.A. RIBEIRO, Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1984.

5. M. BOUDART, Plenary Lecture, em "Proceeding of the 6th International Congress on Catalysis, London, 1976.
6. Y.L.LAM & I.J., SINFELT, J.Catal. 42, 319 (1978).
7. D.S.CUNHA, Y.L.LAM e R. FRETU, Revista Bras. Aplicações de Vácuo 1, 50 (1981).
8. H. VERBEEK, W.M.H. SACHTLER, J. Catal, 42, 257 (1984).
9. R.FRETU, B.BENAICHOUBA, P.BUSSIERE, D.S.CUNHA e Y.L.LAM, J.Mol.Catal, 25, 173 (1984).
10. Y.L.LAM & J.H.SINFELT, J.Catal. 42, 319 (1978).

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Docteur D'etat ROGER FRETU do IRC-CNRS (França) pela sua colaboração na caracterização dos catalisadores e por suas valiosas discussões técnicas.

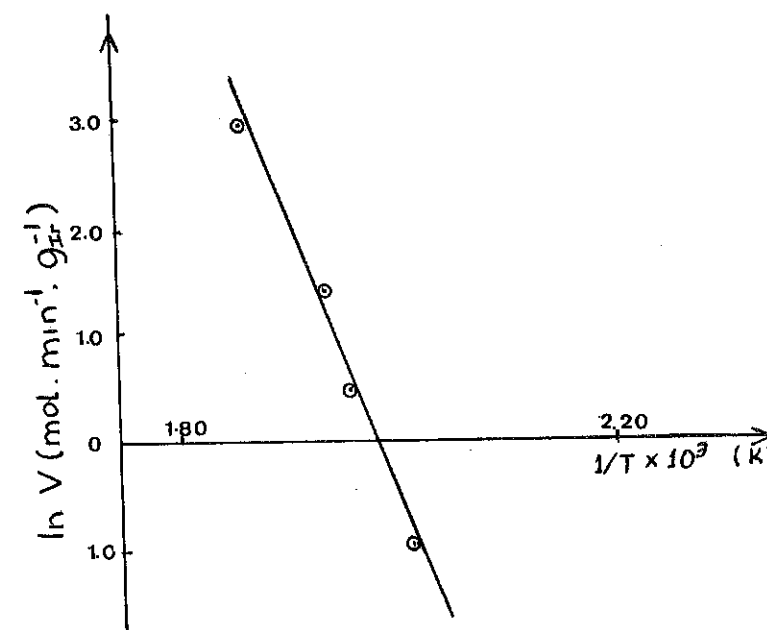


Figura 1 - Gráfico de Arrhenius para o catalisador 1% Ir - Al_2O_3

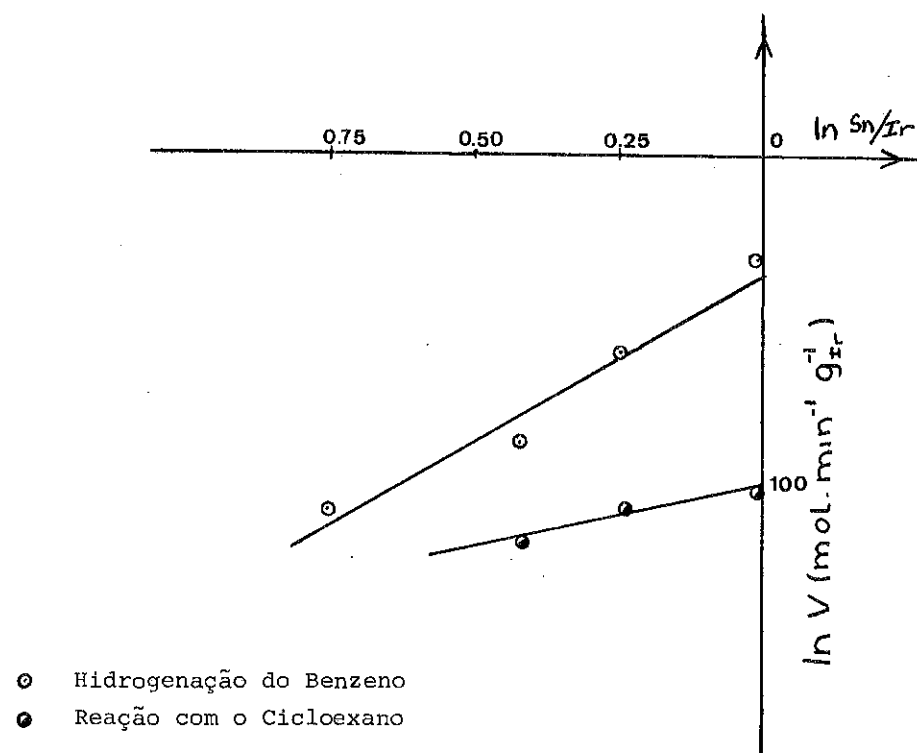


Figura 2 - Gráfico do logaritmo da velocidade de reação pelo logaritmo da razão molar de Ir na liga

3º SEMINÁRIO DE CATALISE

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES CATALÍTICOS DAS ZEÓLITAS A, X E Y

- . Valter José Fernandes Júnior¹
- . Antônio Souza de Araújo²
- . Josemar Fernandes de Moraes³
- . Hermes Amaral Pacheco⁴
- . Shantappa Sidramappa Jewur⁵

RESUMO

As zeólitas A, X e Y foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, a partir de silicato de sódio, aluminato de sódio e hidróxido de sódio. As zeólitas protônicas foram preparadas através de troca iônica com nitrato de amônio e subsequente calcinação. A identificação das zeólitas da forma sódio foi feita por difração de raios-X. As densidades e as áreas específicas foram determinadas com o uso de picnômetro e do equipamento de BET, respectivamente. As zeólitas ácidas foram testadas nas reações de desidratação catalítica do etanol, 2-propanol e t-butanol. Os álcoois sofrem desidratação seletiva para olefinas e água. A condensação bimolecular do etanol em éter dietílico ocorreu sobre as zeólitas X e Y.

ABSTRACT

Zeolites A, X and Y were synthesized by hydrothermal method using sodium silicate, sodium aluminate and sodium hydroxide. Protonic zeolites were prepared by ionic exchange with ammonium nitrate and subsequent calcination. The identification of the sodium form of zeolites was done by X-ray diffraction technique. The densities and specific areas were determined using pycnometer and BET equipment, respectively. Acidic zeolites were tested for the reaction of ethanol, 2-propanol and t-butanol. The alcohols undergo selective dehydration to form respective olefins and water. Bimolecular condensation of ethanol to diethylether occurs over zeolites X and Y.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais em várias aplicações industriais(1). Elas estão sendo bastante empregadas como catalisadores, dessecantes e aditivos em detergentes. Estas zeólitas ocupam um importante espaço no campo da catálise heterogênea.

- 1 Aluno de Graduação do Curso de Bacharelado em Química - U F R N
- 2 Aluno de Graduação do Curso de Licenciatura em Química - U F R N
- 3 Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Química - U F R N
- 4 Professor, Departamento de Física - U F R N
- 5 Professor, Departamento de Química - U F R N

O consumo atual das zeólitas sintéticas nos processos químicos catalíticos corresponde a 40% da necessidade mundial de catalisadores. O efeito catalítico seletivo ao tamanho molecular das zeólitas está sendo aproveitado para aumentar a atividade e a seletividade das conversões químicas comerciais(2,3). Atualmente, as zeólitas naturais e os óxidos metálicos mistos estão sendo substituídos por zeólitas sintéticas nos processos catalíticos de conversão de álcoois em hidrocarbonetos(4), craqueamento do petróleo(5), alquilação do benzeno(6), desproporcionamento do tolueno(7) e isomerização de xilenos(8).

A zeólita A contém quantidades iguais de silício e alumínio. A célula unitária desta zeólita hidratada possui 24 unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 além de 12 átomos de sódio e 27 moléculas de água. Os poros são formados por anéis de 4,6 e 8 átomos de oxigênio, sendo a dimensão do maior poro igual a 4,1 Å. A síntese de zeólita A foi patenteada pela primeira vez por Milton(9) em 1959.

As zeólitas X e Y são isoestruturais com a zeólita natural faujasita. A relação Si/Al para a zeólita X varia de 1 a 1,5, enquanto que para a zeólita Y varia de 1,5 a 3. Estas zeólitas contêm anéis de 4, 6, 8 e 12 átomos de oxigênio. O diâmetro da maior abertura dos canais é da ordem de 7,4 Å. Os métodos de preparação das zeólitas X e Y foram patenteados por Milton(10) e Breck(11) em 1959 e 1964, respectivamente. As condições e os métodos de obtenção das zeólitas sintéticas ainda não foram padronizados. As composições relativas dos reagentes, incluindo a concentração de água, tempo e temperatura de cristalização, são parâmetros importantes que determinam a cristalização seletiva de fases das zeólitas.

O presente trabalho relata os métodos de síntese e caracterização das zeólitas A, X e Y. As respectivas zeólitas da forma H foram testadas em reações catalíticas do etanol, 2-propanol e t-butanol.

2. EXPERIMENTAL

a. Síntese das Zeólitas A, X e Y

As zeólitas foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, usando uma autoclave de teflon instalada num recipiente de aço inoxidável. A solução aquosa contendo aluminato de sódio e hidróxido de sódio foi aquecida a 100°C. Esta solução foi adicionada à solução de silicato de sódio mantida na mesma temperatura. A pasta fluida foi transferida para a autoclave. Esta foi vedada e mantida a 100°C, até que a reação se comple-

tasse. As composições de silício, alumínio, sódio e água foram fixadas para a síntese de cada zeólita. O tempo necessário para se obter a cristalização seletiva das zeólitas varia de uma para outra. As concentrações relativas dos ingredientes usados e as condições de cristalização são dadas na Tabela I.

TABELA I. Composição dos reagentes e condições de formação de zeólitas

Zeólita	Temperatura (°C)	Tempo (h)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
A	100	2	3,0	1,6	25
X	100	8	5,3	1,2	30
Y	100	13	6,3	1,3	30

As zeólitas obtidas após a cristalização foram lavadas com água deionizada e secadas a 150°C por 12 horas. 5 g da amostra, de cada tipo de zeólita, foram tratadas com 200 ml de solução 1M de nitrato de amônio. A mistura foi aquecida com agitação até que metade da água fosse evaporada. O produto resultante foi filtrado, lavado e secado. As zeólitas da forma amônio, assim obtidas, foram calcinadas a 500°C por 5 horas para formar a zeólitas protônicas.

b. Determinação da Densidade

As densidades das amostras de zeólitas da forma ácida(protônica) foram determinadas através de picnometria. O volume de cada zeólita foi estimado pela diferença de volume de benzeno, com e sem a amostra. Sabendo-se o volume ocupado por uma determinada massa de amostra, as densidades foram calculadas.

c. Determinação da Área Específica

As áreas específicas das zeólitas foram determinadas usando o equipamento BET-CG-2000, pela adsorção e dessorção de N_2 na temperatura do N_2 líquido. Antes da determinação da área, as amostras da forma ácida foram ativadas a 150°C, por 2 horas, num fluxo de 80 ml por minuto de gás N_2 .

d. Identificação de zeólitas por difração de raios-X

Difractogramas das zeólitas da forma sódio foram obtidos usando ra-

dição CuK α com filtro monocromático de LiF. Os valores das distâncias interplanares e as intensidades relativas correspondentes foram calculadas.

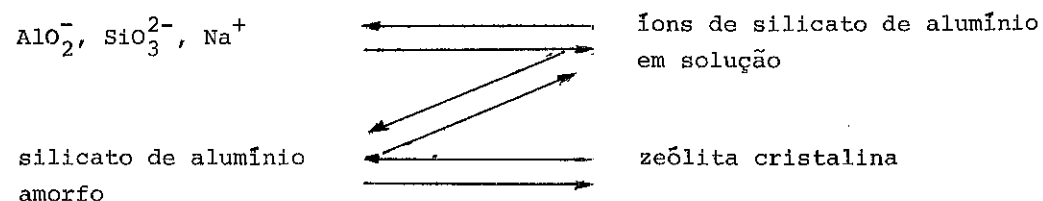
e. Acompanhamento das Reações Catalíticas dos Álcoois

As reações de desidratação do etanol, 2-propanol e t-butanol foram realizadas em um reator diferencial tubular de fluxo contínuo, contendo uma grama de catalisador. O reator foi alimentado com os reagentes, a uma taxa de fluxo constante de 15 ml por hora. A conversão catalítica dos álcoois foi estudada na faixa de temperatura 200 a 400°C. A descrição do funcionamento e a técnica de realização das reações catalíticas já foram discutidas anteriormente(12). A taxa de formação de olefinas durante a desidratação catalítica de álcoois, foi acompanhada por meio de um fluxímetro de bolha. A formação das olefinas esperadas e a ausência de outros alcenos elevados foram confirmadas através de análise cromatográfica usando a coluna de 25% β,β' -oxidipropionitrila suportada sobre cromossorb P. As quantidades de éter dietílico foram determinadas usando uma coluna de 20% carbowax sobre cromossorb P.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

a. Síntese e Propriedades Físicas das Zeólitas

Os métodos de obtenção das zeólitas sintéticas ainda não foram padronizados devido aos diversos parâmetros que controlam a cristalização específica das mesmas. O tempo necessário para se obter a fase seletiva de uma determinada zeólita depende das concentrações relativas de silício, alumínio, sódio e água. O tempo de cristalização é diretamente proporcional às razões molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e, inversamente relacionado à temperatura de reação e à taxa de adição da solução de aluminato de sódio para a solução de silicato de sódio. O mecanismo de cristalização das zeólitas pode ser descrito pelo seguinte esquema de equilíbrio:



A natureza e os tipos de compostos químicos empregados na produção de zeólitas também determinam a velocidade de cristalização. Foi possível sintetizar as zeólitas A, X e Y usando as concentrações e as condi-

ções indicadas na Tabela I. Os dados das distâncias interplanares e suas respectivas intensidades relativas, observadas nos difractogramas destas zeólitas, foram comparados aos da literatura(13) na Tabela II. Os resultados da identificação com raios-X confirmam a formação seletiva de fases das zeólitas A, X e Y.

TABELA II. Identificação das zeólitas da forma sódio, por difração de raios-X

ZEÓLITA A			
Experimental		Literatura	
d	I	d	I
12,27	100	12,29	100
8,59	65	8,71	69
3,01	51	2,99	55
3,76	50	3,71	53
3,51	45	3,29	47
6,89	41	7,11	35

ZEÓLITA X			
d	I	d	I
14,35	100	14,47	100
3,77	32	3,81	21
2,92	27	2,89	19
8,24	23	8,85	18
5,81	21	5,73	18
7,38	17	7,54	12

ZEÓLITA Y			
d	I	d	I
14,73	100	14,29	100
2,89	45	2,86	48
3,75	45	3,78	47
5,53	43	5,68	44
-	-	3,31	36
4,4	30	4,38	35
7,2	28	-	-

d = distância interplanar, I = intensidade relativa

A capacidade de troca iônica dos metais alcalinos numa zeólita é diretamente proporcional à relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O grau de substituição de Na^+ por NH_4^+ segue a sequência crescente: zeólita A > zeólita X > zeólita Y. Conhece-se ocorrer uma considerável troca iônica de Na^+ por NH_4^+ mesmo a 25°C usando-se sal de amônio em concentrações abaixo de 0,2 M (13). Sob as condições de troca iônica empregadas nesta investigação, espera-se alcançar alto grau de troca para as zeólitas A, X e Y.

As densidades e as áreas específicas das zeólitas encontram-se na Tabela III. A zeólita X da forma ácida é a que possui maior área e menor densidade. A mesma zeólita, da forma sódio, tem grande espaço vazio, o qual é responsável pela maior área superficial apresentada por esta. A soma de espaços vazios de todos os poros da célula unitária da zeólita X é igual a 7832 Å, enquanto que a zeólita A apresenta o espaço global de 926 Å (13). Isto explica a maior área da zeólita HX, quando comparada com a zeólita HA.

TABELA III. Densidades e áreas específicas das zeólitas

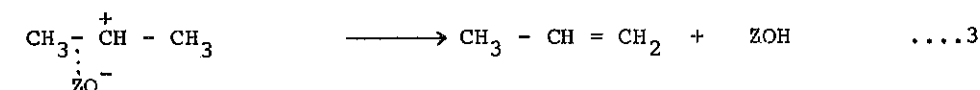
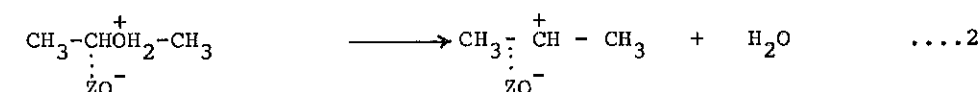
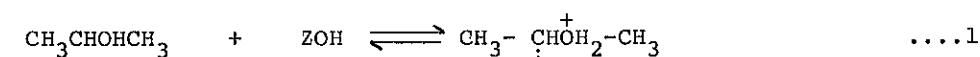
Propriedade	Z-NaA	Z-HA	Z-NaX	Z-HX	Z-NaY	Z-HY
Área específica (m^2/g)		156		743		436
Densidade de armação (g/cc)	1,27		1,31		1,28	
Densidade picnométrica (g/cc)	1,35	2,11	1,59	1,85	1,63	1,91

A densidade de armação, apresentada na Tabela III(13), é a massa específica aparente do sólido cristalino. Esta densidade é geralmente menor que a real. A densidade real da zeólita NaA é de 1,99 g/cc. enquanto a de armação é de 1,27 g/cc. As densidades determinadas por picnometria mostram-se menores que as reais e menores que as de armação. A molécula de benzeno é capaz de penetrar nos poros cujas dimensões sejam maiores que 6 Å, deixando os demais poros vazios. A substituição de íons de sódio por prótons aumenta as dimensões dos poros vazios das zeólitas, e conseqüentemente, as densidades das mesmas.

b. Desidratação Catalítica do Etanol, 2-Propanol e t-Butanol

O etanol, 2-propanol e t-butanol sofrem desidratação sobre as zeólitas ácidas produzindo etileno, propileno e isobutileno, respectivamente. A formação de pequenas quantidades de éter dietílico ocorre sobre as zeólitas ácidas dos tipos X e Y, a partir do etanol. As atividades catalíticas das zeólitas HX e HY são comparáveis, enquanto que a zeólita HA apresenta a atividade menor. A sequência da reatividade dos álcoois sobre a mesma zeólita ácida é: t-butanol > 2-propanol > t-butanol. O comportamento de todas as zeólitas ácidas para a produção de alcenos a partir de álcoois é o mesmo.

A atividade de desidratação de álcoois sobre as zeólitas ácidas está relacionada diretamente aos sítios ácidos tipo Bronsted(14). A eliminação de elementos de água ocorre em etapas, via intermediários de íons oxônio e íons carbônio, como mostrado nas reações 1,2 e 3 na desidratação do isopropanol(15,16).



A sequência de reatividade do álcool primário, secundário e terciário sobre a mesma zeólita observada é consistente com a maior estabilidade e menor energia de formação de íons carbônios correspondentes. A etapa determinante dessas reações é a formação do íon carbônio, e as reações de eliminação seriam do tipo E_1 .

As dimensões dos poros de zeólitas HX e HY são maiores que 8 Å, suficientes para permitir a entrada de moléculas de t-butanol e a formação de isobutileno, cuja diâmetro cinético é de ordem de 5 Å. Os valores das dimensões dos poros de zeólita HA não são disponíveis, mas o diâmetro máximo livre da zeólita A é de 4,3 Å (17). É provável que a desidratação do isopropanol (diâmetro cinético do propileno = 4,3 Å (17)) e t-butanol possa ocorrer sobre a superfície intercristalina ou na superfície amorfa de zeólita HA.

A formação de éter diisopropílico, a partir do isopropanol, é relatada sobre as zeólitas X e Y (15,18-21), mas na presente investigação somente foram observados traços destas moléculas sobre HX e HY. Em zeólita A, a formação de moléculas de éter diisopropílico é inibida devido às menores dimensões dos poros, enquanto que a formação do éter dietílico foi relatada na literatura(22). No presente trabalho não observamos a presença de éter dietílico sobre a zeólita HA.

4. CONCLUSÃO

Tendo em vista que as purezas cristalográficas das zeólitas HA, HX e HY não foram verificadas, portanto, não é excluída a possibilidade da ocorrência de desidratação dos álcoois sobre a superfície exterior e/ou sobre as fases amorfas. Há a possibilidade de destruição das armações estruturais das zeólitas A e X após a calcinação de NH_4A e NH_4X . Mas a zeólita HY pode ser obtida a partir da sua forma amorfa correspondente sem alterar a estrutura cristalina(23). Na presente investigação as formas ácidas A e X corresponderiam as fases amorfas protonadas de silicato de alumínio. A reação de desidratação do etanol, isopropanol e t-butanol ocorre pela eliminação do tipo E_1 através dos intermediários de íon oxônio e íon carbônio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo auxílio financeiro concedido e à colaboração da Dra. Iris Boriani, do Departamento de Estado Sólido da UNICAMP, pelas análises das amostras da forma sódio, por difração de raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WHYTE, Jr. T.E. & Dalla Beta, R.A., Catalysis Reviews - Science and Engineering, 24, 567(1982).
2. JEWUR, S.S., Química Nova, 7, 289(1984).
3. YOUNG, L.B., Butter, S.A. & Kaeding, W.W., Journal of Catalysis, 76, 418(1982).
4. CHANG, C.D., Catalysis Reviews - Science and Engineering, 25, 1 (1983).
5. HEINEMAN, H., Catalysis Reviews - Science and Engineering, 17, 273(1978).
6. LANGER, B.E., APPLIED CATALYSIS, 2, 289(1982).

7. HAAG, W.O. & Olson, D.H., U.S. Patent, 4 177 026 (1978).
8. WEISZ, P.B., Pure and Applied Chemistry, 52, 2091(1980).
9. MILTON, R.M., U.S. Patent, 2 882 243 (1959).
10. MILTON, R.M., U.S. Patent, 2 882 244 (1959).
11. BRECK, D.W., U.S. Patent, 3 130 007 (1964).
12. JEWUR, S.S. & Carvalho, J.M., 2º Seminário de Catálise, São Paulo p. 249 (1983).
13. BRECK, D.W., "Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use", Wiley - Interscience, New York, 1974.
14. JACOBS, P.A., Tielen, M. & Uytterhoeven, J.B., Journal of Catalysis, 50, 98(1977).
15. JACOBS, P.A., "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier Scientific, Oxford, 1977.
16. RUDHAM, R. & Stockwell, A., "Catalysis by Zeolites", p. 113, B. Imelik et alii. Eds., Elsevier Scientific, Amsterdam, 1980.
17. CSICSERY, S.M., Zeolites, 4, 202(1984).
18. BRYANT, D.E. & Kranich, W.L., Journal of Catalysis, 8, 8(1967).
19. GENTRY, S.J. & Rudham, R., J.C.S. Faraday I, 70, 1685(1974).
20. LEROT, L., Poncelet, G., Dubru, M.L. & Fripiat, J., Journal of Catalysis, 37, 396(1975).
21. SCHOONHEYDT, R.A., Vandamme, L.J., Jacobs, P.A. & Uytterhoeven, J.B., Journal of Catalysis, 43, 292(1976).
22. VENUTO, P.B. & Landis P.S., Advances in Catalysis, 18, 259(1968).
23. RABO, J.A., Catalysis Reviews - Science and Engineering, 23, 293(1981).

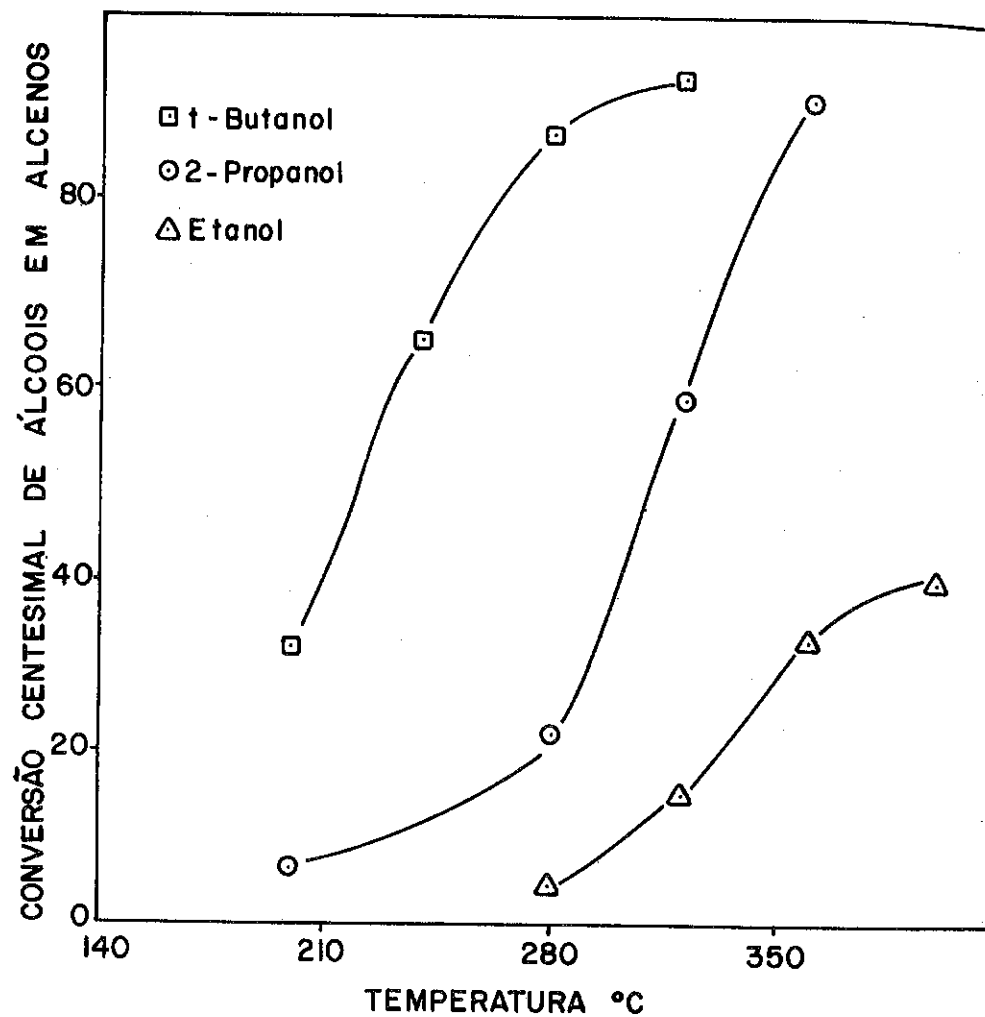


FIG. 1- ATIVIDADE CATALÍTICA DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS SOBRE A ZEÓLITA-A DA FORMA ÁCIDA COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

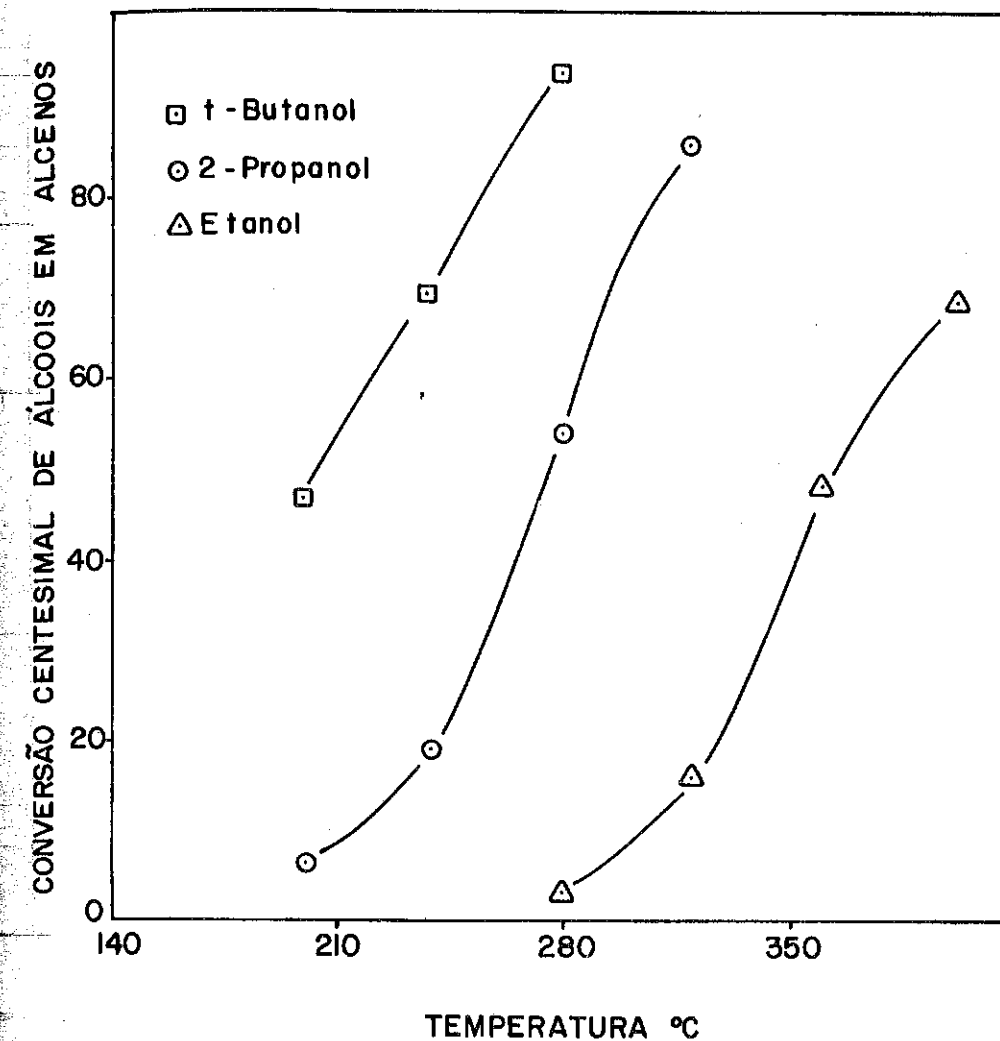


FIG. 2- ATIVIDADE CATALÍTICA DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS SOBRE A ZEÓLITA-X DA FORMA ÁCIDA COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

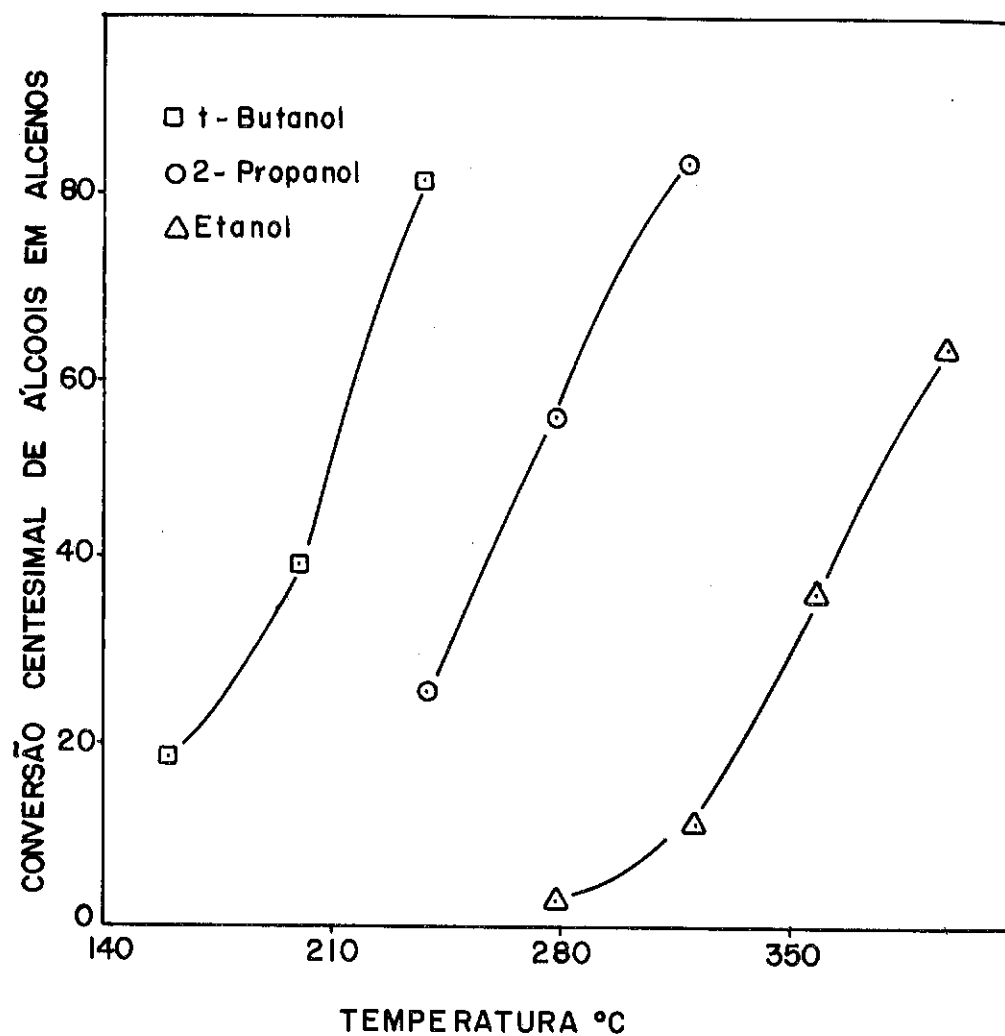


FIG. 3 - ATIVIDADE CATALÍTICA DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCÓOIS SOBRE A ZEOLITA-Y DA FORMA ÁCIDA COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

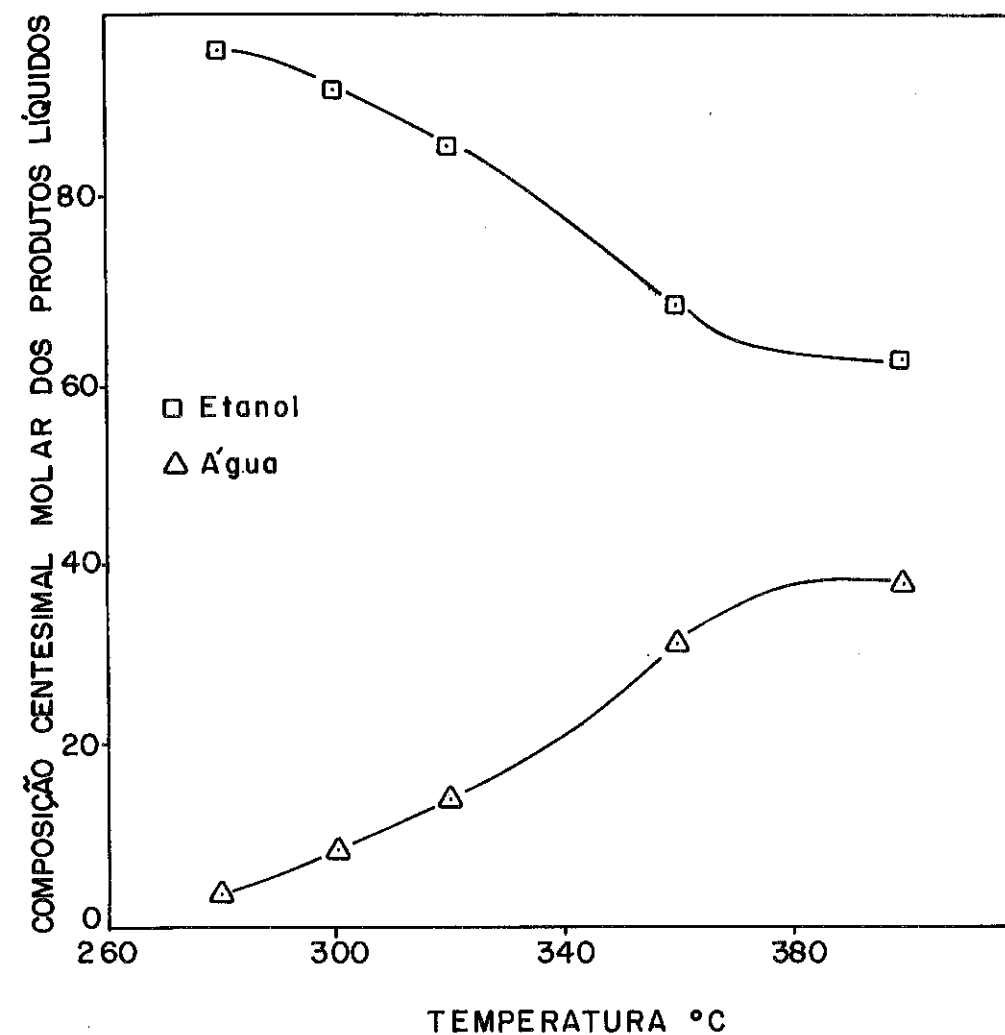


FIG. 4 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL MOLAR DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL SOBRE A ZEOLITA-A COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

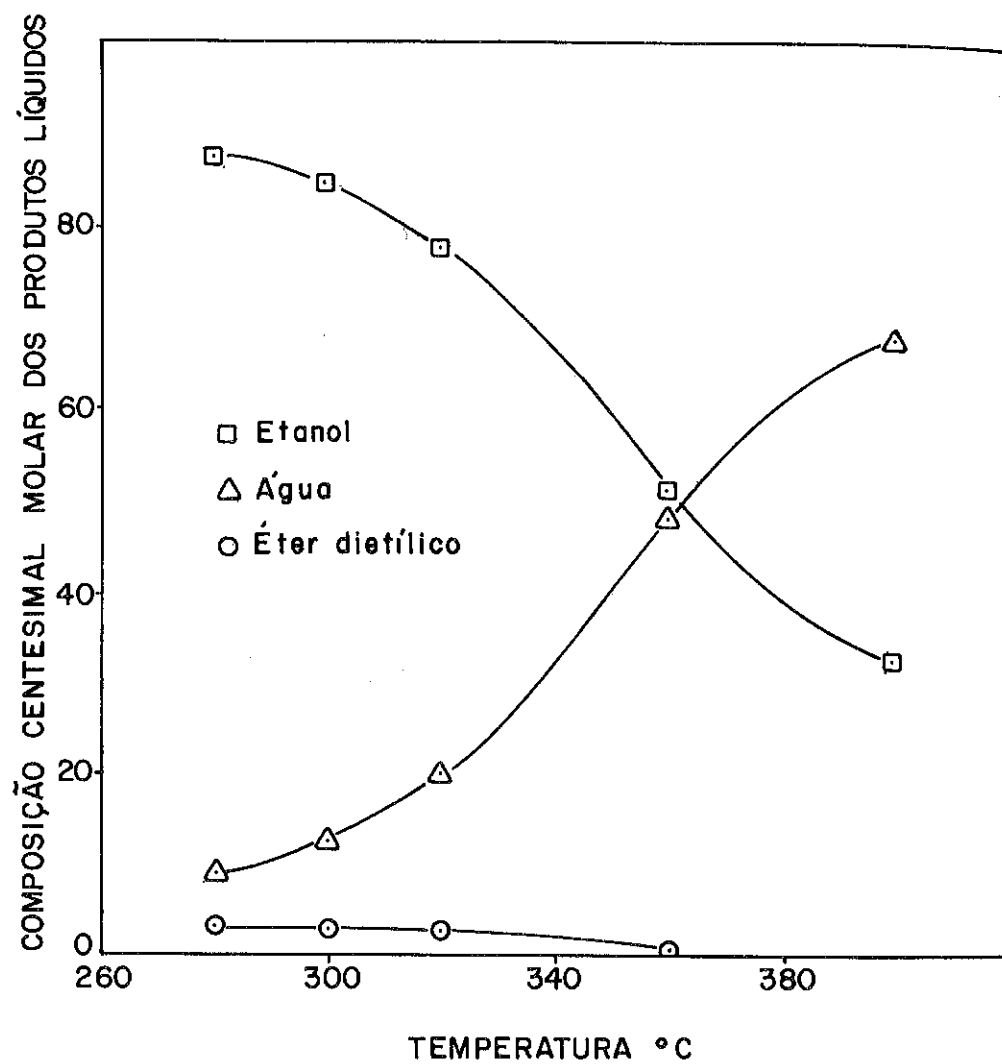


FIG. 5 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL MOLAR DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL SOBRE A ZEÓLITA-X COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

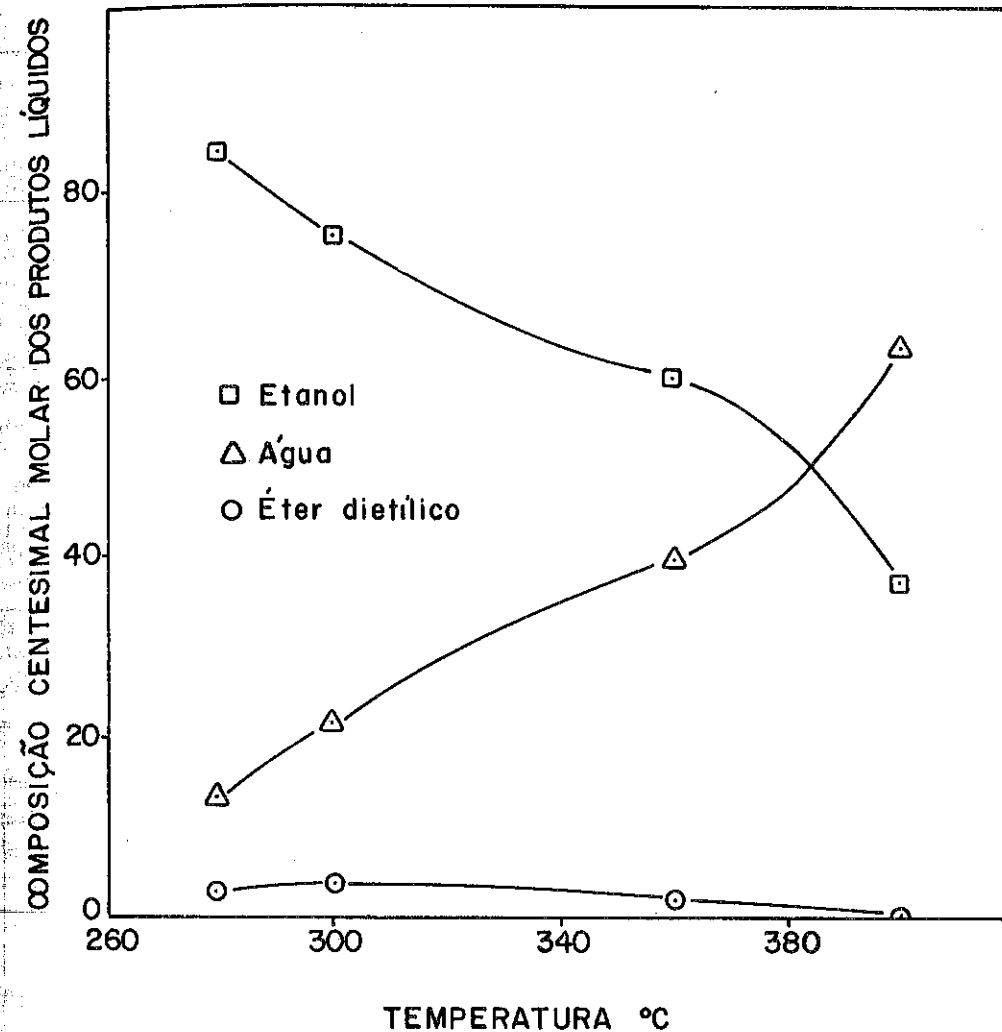


FIG. 6 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL MOLAR DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL SOBRE A ZEÓLITA-Y COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

REAÇÕES DO ETANOL SOBRE ÓXIDO DE MAGNÉSIO

- . Rodolfo Eugênio Roncolato¹
 . Dilson Cardoso²
 . José Maria Correa Bueno³

RESUMO

Óxido de magnésio foi obtido a partir da calcinação do carbonato de magnésio trihidratado, a nesqueonita. Estudou-se a influência dos reagentes de partida nas propriedades dos precursores e óxidos resultantes. Os precursores e catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, área específica, tamanho dos cristaltos, análise térmica diferencial e conteúdo de íons cloreto. Avaliou-se as propriedades catalíticas dos óxidos de magnésio (magnésias) tendo o etanol como reagente. As magnésias preparadas apresentaram baixa atividade para desidrogenação e atividade para desidratação variável em função do reagente de partida usado na obtenção da nesqueonita. Os produtos da reação foram éter dietílico, eteno, acetaldeído e butadieno.

ABSTRACT

Magnesium oxide was obtained by calcination of the trihydrate magnesium carbonate, nesquehonite. It was studied the influence of the reactants in the properties of the parents and final oxides. The parents substances and catalysts were characterized by X-ray diffraction, specific surface area, crystallite size, differential thermal analysis and chloride contents. Catalytic properties of the magnesium oxides (magnesias) were determined using ethanol as reactant. Magnesias prepared presented low activity for dehydrogenation and variable dehydration activity depending on the reactants used to obtain the nesquehonite. The reaction products were ethyl ether, ethene, acetaldehyde and butadiene.

1. INTRODUÇÃO

O óxido de magnésio (magnésia) apresenta atividade catalítica em reações de desidrogenação de álcoois alifáticos(1 e 2), de transferência de hidrogênio, por exemplo entre álcoois e aldeídos(3), e desidratação de álcoois quando há hidroxilação ou carbonatação da superfície do óxido(4). Entre os óxidos puros este é um dos mais ativos na obtenção de butadieno a partir do etanol(2 e 5), pois apresenta também atividade para condensação de aldeídos, além das propriedades já citadas.

As propriedades catalíticas do óxido de magnésio dependem do tipo de precursor utilizado e da sua forma de preparação(1 e 6), da temperatura

¹ Aluno de Mestrado do Departamento de Engenharia Química/UFSCar.

² Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química/UFSCar.

³ Professor Assistente do Departamento de Engenharia Química/UFSCar.

e do tempo de calcinação do mesmo(7).

O óxido de magnésio para fins catalíticos é geralmente obtido por tratamento térmico de carbonatos ou hidróxido de magnésio(1). No presente trabalho estudou-se a influência dos reagentes de partida nas propriedades das magnésias e seus precursores (carbonato de magnésio) sendo ambos caracterizados física e quimicamente. As magnésias foram submetidas a ensaios de atividade catalítica na reação com etanol.

2. PROCEDIMENTO

As amostras de carbonato de magnésio foram obtidas por precipitação homogênea e heterogênea a partir de diferentes reagentes.

A precipitação homogênea foi efetuada conforme procedimento descrito por de Vleeschauwer(1) adicionando-se sob agitação, quantidades equimolares de soluções (2M) de bicarbonatos de amônio P.A. (Mallinckrodt), potássio P.A. (Merck) ou sódio P.A. (Ecibra) a uma solução (2M) de cloreto de magnésio P.A. (Merck).

A precipitação heterogênea foi efetuada conforme procedimento descrito por Menzel e Bruckner(9), adicionando-se solução (1M) de carbonato de sódio P.A. (Ecibra) a uma solução (1M) de cloreto de magnésio P.A. (Merck) sob agitação, até pH 9,0. As suspensões resultantes de ambas as precipitações foram envelhecidas à temperatura de 30°C e sob agitação. O precipitado obtido após o envelhecimento foi filtrado, lavado com água destilada até a eliminação de íons cloreto do filtrado, sendo a seguir lavado com etanol e seco em dessecador sob vácuo, à temperatura ambiente.

Os precursores foram caracterizados por difração de raios-X (Difratômetro da Phillips PW1380), medidas de área específica por adsorção de nitrogênio (Medidor de superfície Específica CG2000) e análise térmica diferencial.

As amostras de carbonato de magnésio foram calcinadas numa mufla com renovação da atmosfera interna nas temperaturas de 400 e 650°C por 24 horas. Os óxidos resultantes foram caracterizados por difração de raios-X, medidas de área específica, análise do teor de íons cloreto por espectrofotometria(10) e atividade catalítica para transformação do etanol.

A avaliação das propriedades catalíticas dos óxidos foi efetuada em um microrreator tubular de leito fixo. O esquema do equipamento utilizado já encontra-se descrito anteriormente(16).

O microrreator foi operado nas seguintes condições:

- massa de catalisador (W) de 0,5g

- temperatura na faixa de 300 a 450°C
- pressão de etanol de 0,1 atm
- vazão de etanol (F) entre 0,348 e 1,577 mL.h⁻¹
- gás de arraste nitrogênio.

A conversão de etanol foi calculada pela expressão:

$$X_T = \frac{F_O - F}{F_O} \times 100$$

onde

F_O = fluxo molar de etanol que alimenta o reator

F = fluxo molar de etanol efluente do reator.

A conversão em produtos é estabelecida pela relação:

$$X_i = \frac{F_i}{F_O} \times 100$$

onde

F_i = fluxo molar de um dos produtos por mol de etanol consumido.

A Seletividade percentual (S_i) é dada pela relação:

$$S_i = \frac{X_i}{X_T} \times 100.$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios-X

Na figura 1 estão apresentados os difratogramas dos precursores obtidos por precipitação heterogênea, a partir de carbonato de sódio e cloreto de magnésio a pH 9,0, em diferentes tempos de envelhecimento. Nestes difratogramas, observa-se a cristalização do precipitado com o aumento do tempo de envelhecimento.

A figura 2 mostra os difratogramas dos precursores obtidos por precipitação homogênea, a partir de diferentes bicarbonatos e com 48 horas de envelhecimento. Os dados de distância interplanar e intensidade relativa de difração de raios-X destes precursores, juntamente com dados de literatura são mostrados na tabela I.

Observa-se que as distâncias interplanares são características do carbonato de magnésio hidratado na forma de nesqueonita ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$). As amostras obtidas dos bicarbonatos de amônio e potássio apresentam intensidades relativas de difração semelhantes às da nesqueonita descrita por Vleesschauwer(1). Já a amostra obtida a partir do carbonato de sódio

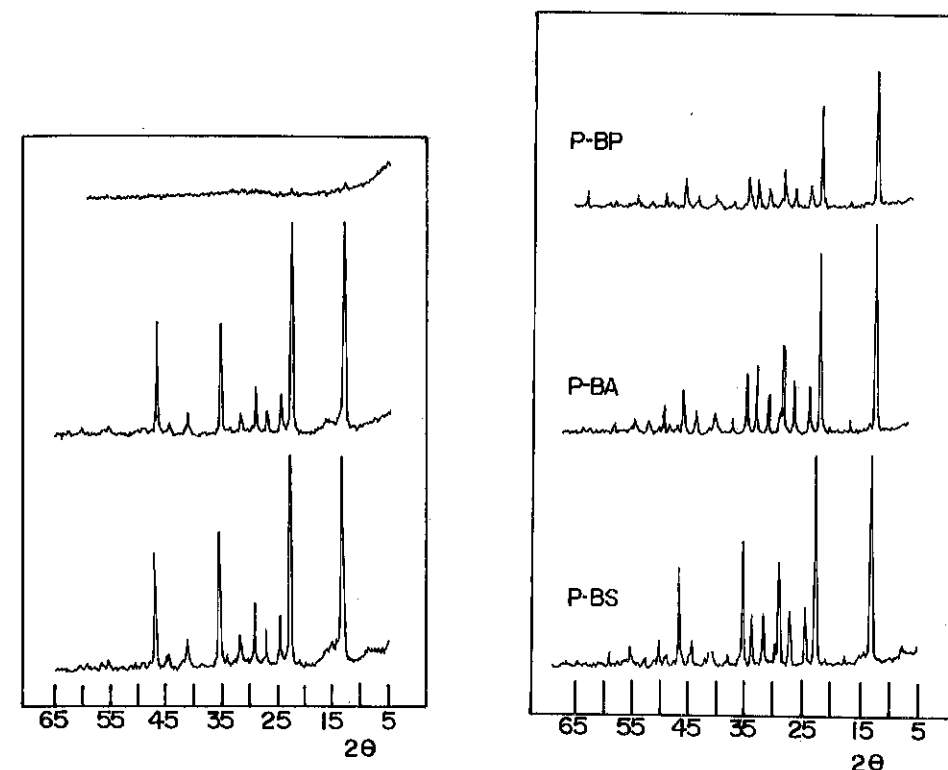


Figura 1

Difratogramas de raios-X dos precursores obtidos a partir de carbonato de sódio com tempos de envelhecimento de 0; 24 e 48 horas respectivamente.

Figura 2

Difratogramas de raios-X de precursores obtidos a partir de bicarbonatos de potássio, amônio e sódio.

de Vleeschauer (1)		P-BP		P-BA		P-BS		P-CS	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
6,475	100	6,80	100	6,70	100	6,70	100	6,70	100
3,848	75	3,95	77	3,93	76	3,93	91	3,91	73
3,586	8	3,67	16	3,65	20	3,63	11	3,63	6
3,567	6								
3,237	2	3,30	14	3,29	22	3,29	11	3,30	5
3,226	20								
3,030	30								
2,984	6	3,10	31	3,08	37	3,07	20	3,11	8
2,972	4								
2,787	10	2,84	15	2,83	18	2,82	10	2,74	4
2,773	10								
2,617	55	2,67	21	2,66	29	2,65	10	2,65	1
2,513	6								
2,507	6	2,55	25	2,54	25	2,53	25	2,53	18
2,490	2								
2,466	4								
2,201	4	2,20	9	2,19	9	2,19	7	2,19	4
2,173	4								
2,167	4								
2,160	2	2,05	8	2,03	10	2,03	5	2,03	2
2,020	8								
2,009	4	1,95	23	1,94	18	1,94	20	1,94	15
1,944	2								
1,925	16								

Tabela I. Dados de distância interplanar, intensidade relativa dos picos de difração de raios-X e tamanho médio dos cristais dos precursores envelhecidos 48 horas.

Denominação das amostras X-R onde:

X = P - precursor, ou

O - óxido

R(reagente) = BA - bicarbonato de amônio
BP - bicarbonato de potássio
BS - bicarbonato de sódio
CS - carbonato de sódio

apresenta intensidades relativas de difração que diferem em muito dos dados de literatura(1, 11 e 12).

Na figura 3 são mostrados os difratogramas dos óxidos obtidos por calcinação a 650°C dos precursores envelhecidos por 48 horas. Estes difratogramas são característicos da magnésia(12) conforme o mostrado na tabela II.

Padrão Difração(12)		O-BP		O-BA		O-BS	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
2,43	10	2,46	8	2,44	10	2,43	9
2,11	100	2,13	100	2,11	100	2,11	100
1,49	52	1,48	51	1,49	49	1,49	45
1,27	4	1,28	5	1,27	8	1,27	6
1,22	12	1,22	15	1,22	14	1,22	12
Tamanho médio de cristais (Å)		254		268		297	
I _i /I _r (reflexão 200)		33		71		100	

Tabela II. Dados de distância interplanar e intensidade relativa dos picos de difração, tamanho médio dos cristais e cristalinidade relativa entre os óxidos (I_i=intensidade integral de cada amostra; I_r=intensidade integral da referência O-BS).

Uma vez que a intensidade integral de difração pode ser relacionada diretamente com a concentração do material cristalino(17) os dados de I_i/I_r representam a concentração de fase cristalina em relação ao óxido mais cristalino (O-BS), tomado como referência. Assim, podemos dizer que os precursores obtidos a partir dos bicarbonatos de potássio, amônio e sódio resultaram, nessa ordem, em óxidos com crescentes graus de cristalização.

3.2. Análise Térmica Diferencial (ATD)

Na figura 4 são apresentadas as curvas de ATD da amostra P-CS com zero horas de envelhecimento (curva superior) e demais precursores com 48 horas de envelhecimento. Os precursores estão em ordem crescente de grau de cristalização. Pode-se observar que a curva de ATD do carbonato amorfo (curva superior) apresenta um pico endotérmico (E) a 290°C, o qual decresce nas curvas dos precursores mais cristalinos. Este pico é possivelmente uma indicação da formação de carbonato amorfo nos precursores a partir de um carbonato básico(1).

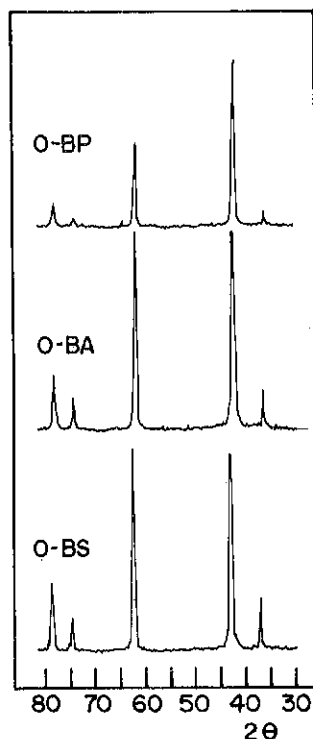


Figura 3
Difratogramas de raios-X das magnésias obtidas a 650°C.

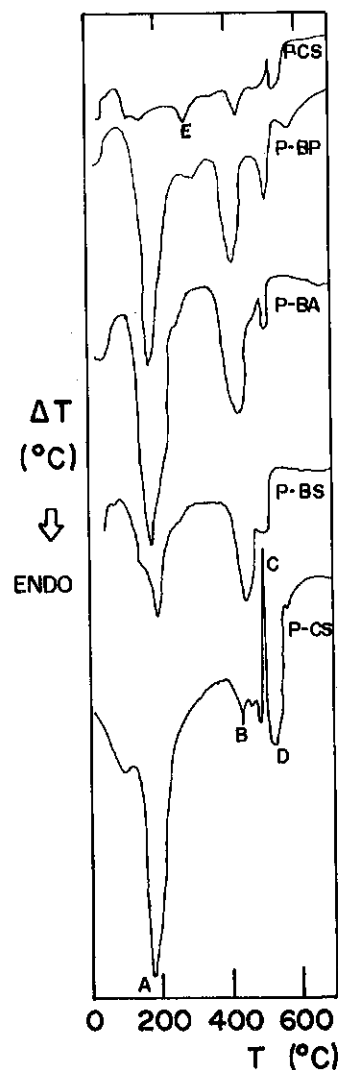


Figura 4
Análise térmica diferencial dos precursores.

Os demais precursores, que se cristalizam como nesqueonita, quando submetidos à ATD apresentam um pico endotérmico (A) a 180°C, o qual é atribuído à desidratação da nesqueonita (1 e 14) dando origem ao carbonato de magnésio amorfo.

Observa-se outro pico endotérmico (B) a 420-440°C com ombro a 480°C. Este pico é atribuído (1 e 14) à liberação de dióxido de carbono do carbonato amorfo formado a 180°C, resultando em uma formação parcial de óxido de magnésio.

Quando se atinge temperaturas em torno de 500°C, o carbonato amorfo, ainda não decomposto, é transformado em carbonato cristalino originando um pico exotérmico (C), que pode ser visualizado claramente na curva da amostra P-CS (curva inferior).

Nestas curvas também se observa um pico endotérmico (D) a 520°C aproximadamente, que é atribuído (1 e 14) à decomposição completa do carbonato de magnésio cristalino, recém-formado, à óxido de magnésio.

A partir destes dados pode-se concluir que a temperatura mínima de calcinação da nesqueonita para se obter a magnésia é de 400°C, porém a decomposição completa se dá a aproximadamente 600°C.

3.3. Medidas de Área Específica

Os resultados das medidas de área específica dos precursores e óxidos de magnésio obtidos por calcinação a 400 e 650°C, são mostrados na tabela III.

Amostra	Área Específica (m ² .g ⁻¹)			Teor de íons cloreto (g Cl ⁻ /100g MgO)
	Precursor	MgO a 400°C	MgO a 650°C	
CS	8	254	19	0,06
BP	9	203	27	0,15
BA	5	127	27	0,15
BS	4	101	19	0,13

Tabela III. Área específica e teor íons cloreto dos precursores e óxidos de magnésio calcinados a 400 e 650°C.

Nesta tabela observa-se que a calcinação a 400°C provoca um pronunciado aumento na área específica do sólido, sendo isto atribuído principalmente devido à liberação de gás carbônico(1).

Por outro lado a mudança de temperatura de calcinação de 400 para 650°C acarreta uma forte redução da área específica das magnésias. Sendo

a temperatura de 2800°C o ponto de fusão da magnésia, é de se esperar(15) que a velocidade de sinterização seja fortemente acelerada em temperaturas na região de 0,3 a 0,5 vezes a temperatura de fusão (em Kelvin) correspondendo a faixa de 650 a 1260°C.

Esta forte sinterização ocorre apenas quando a calcinação é efetuada à pressão atmosférica, e se deve segundo alguns autores (1 e 14) à presença de vapor de água. A água é facilmente quimissorvida na superfície do óxido favorecendo a migração de íons na superfície e a recristalização do óxido de magnésio.

3.4. Propriedades Catalíticas

A reação do etanol sobre a magnésia O-BP forneceu os seguintes produtos: éter dietílico, eteno, acetaldeído e butadieno. A seletividade para os produtos da reação a diferentes temperaturas é apresentada na figura 5. Observa-se que com o aumento da temperatura de reação, tem-se um decréscimo na seletividade do éter dietílico, a qual é acompanhada de um aumento da seletividade para eteno.

A seletividade para acetaldeído permanece praticamente constante com o aumento da temperatura de reação enquanto que a do butadieno aumenta. Este comportamento pode ser devido ao fato de que, parte do acetaldeído foi consumido para formação do butadieno, o qual segundo Niiyama(5) se forma através de uma sequência de reações que envolve inicialmente a condensação aldólica do acetaldeído.

Na figura 6 são apresentados os resultados de conversão total do etanol em função do fator tempo (W/F), para as magnésias resultantes da nesqueonita. Nesta figura observa-se que o precursor obtido a partir do bicarbonato de sódio resulta em uma magnésia (O-BS) que apresenta atividade mais baixa que as magnésias dos precursores obtidos a partir de bicarbonato de potássio (O-BP) ou bicarbonato de amônio (O-BA). A distribuição dos produtos da reação em função do fator tempo são apresentados nas figuras 7 e 8.

A conversão do etanol a éter dietílico e a eteno, bem como a conversão total de desidratação estão apresentadas na figura 7. Nota-se claramente que enquanto as magnésias O-BP e O-BA apresentam uma considerável atividade desidratante, a magnésia O-BS, obtida do precursor preparado com bicarbonato de sódio, praticamente não desidrata o etanol. Uma vez que a desidratação do etanol ocorre sobre sítios ácidos(2), as variações de acidez, apresentadas nessas amostras de magnésia, podem ser devidas à quimissorção de água(4), à contaminação com gás carbônico(8) ou à decomposição

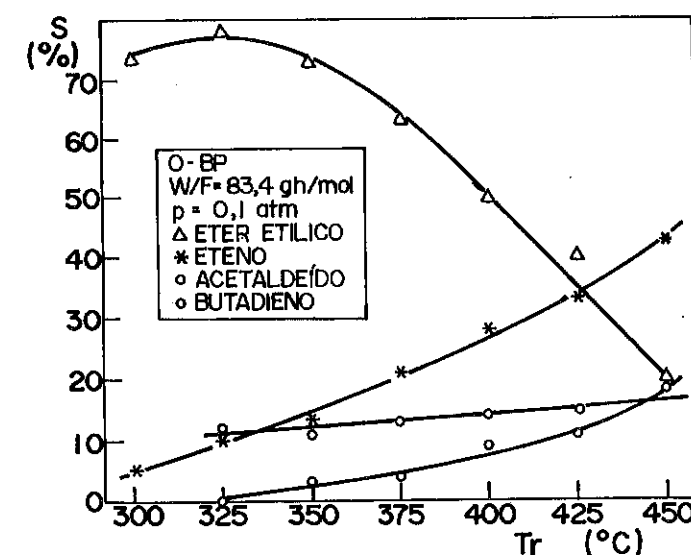


Figura 5. Seletividade dos produtos do etanol sobre a magnésia O-BP.

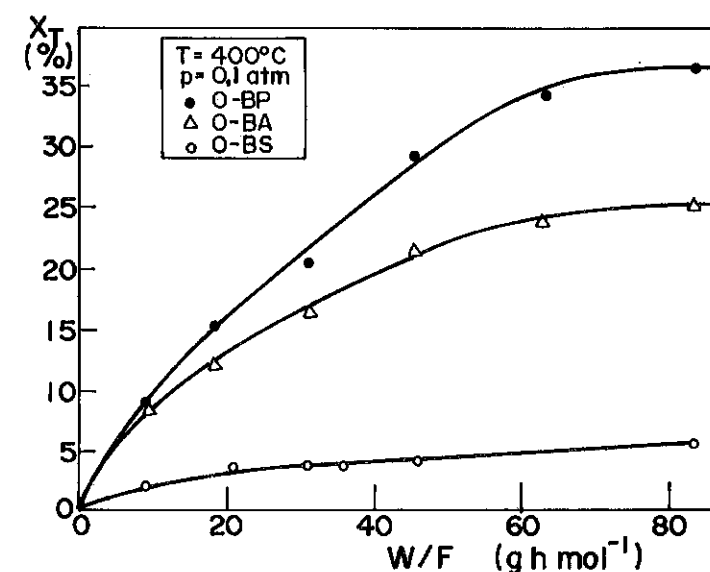


Figura 6. Conversão total do etanol sobre diversas magnésias.

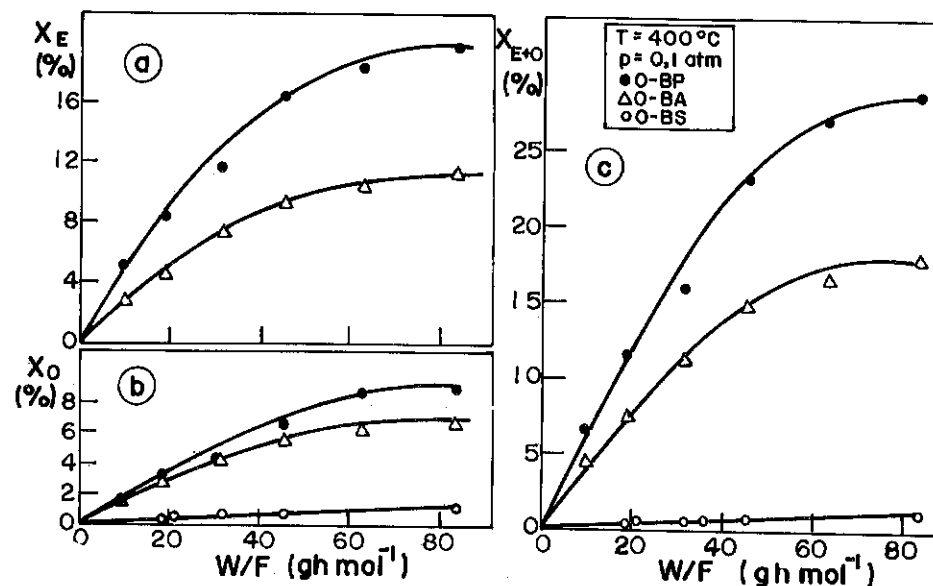


Figura 7. Conversão do etanol a éter dietílico (A), a eteno (B) e total de desidratação (C).

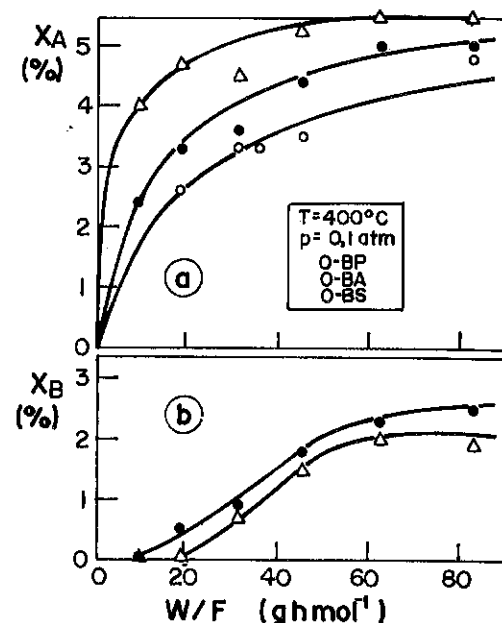


Figura 8. Conversão de etanol a acetaldeído (A) e butadieno (B).

incompleta da nesqueonita(1).

Significativamente a análise de difração de raios-X (tabela II) indica que os óxidos obtidos de precursores preparados a partir de bicarbonatos de sódio, amônio e potássio apresentaram, nessa ordem, um decrescente grau de cristalização. Nessa mesma ordem, mas crescentes, foram as propriedades desidratantes dessas magnésias, indicando portanto que o menor grau de cristalização se deve à presença de carbonato de magnésio amorfo, provável causador da acidez(1).

Com relação à formação de acetaldeído e butadieno, as magnésias apresentaram uma atividade bem mais baixa (figura 8). Enquanto que os óxidos apresentam pequena diferença de atividade para formação de acetaldeído, indicando assim que possuem a mesma basicidade, a formação de butadieno decresce no mesmo sentido que a dos produtos de desidratação. Podemos assim concluir que os sítios ácidos responsáveis pela desidratação(2) tomam parte nas etapas necessárias para a formação do butadieno a partir do etanol(5).

4. CONCLUSÃO

As magnésias preparadas a partir da nesqueonita apresentaram baixa atividade para desidrogenação e uma atividade para desidratação do etanol que varia com o reagente de partida usado na obtenção da nesqueonita.

Essa diferença de atividades de desidratação possivelmente está relacionada com o grau de cristalização das magnésias, uma vez que quanto menor este, maior sua atividade. O grau de cristalização deve variar de acordo com o conteúdo de carbonato amorfo presente nas magnésias, considerado como o causador de acidez.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DE VLEESSCHAUWER, Walter Ferdinand Nathalie Maria. *Active Magnesia* (Thesis), Delft University of Technology, The Netherlands, 1967.
- (2) KRYLOV, Oleg V. *Catalysis by Nonmetals*. New York and London, Academic Press, 1970. 283 p.
- (3) MALINOWSKI, St. et alii. Magnesium Oxide as a Catalyst. *Journal of Catalysis*, 4: 324-331, 1965.
- (4) VINEK, Hannelore et alii. Correlation between results of X-ray Photoelectron Spectroscopic studies and catalytic behaviour of MgO. *Journal of Chemical Society Faraday I*, 74: 2092-2100, 1978.

- (5) NIYYAMA, Hiroo et alii. Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalysts. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 45: 655-659, 1972.
- (6) TANABE, Kozo. Solid Acids and Bases. Kodansha, Academic Press, 1970, 175 p.
- (7) GREGG, S.J. et alii. The production of active solids by thermal decomposition. Part V. Journal Chemical Society, 46, 1955.
- (8) SZABÓ, Z.G. et alii. The joint applications of flow-system and micro-pulse techniques for a comparative study of 2-propanol decomposition over MgO, CaO and SrO. Journal Catalysis, 39: 225-233, 1975.
- (9) MENZEL, Von Heinrich & Brückner, Arndt. Studien an kohlensauren magnesiumsalzen. I. Basische magnesium-carbonate. Zeitschrift für Elektrochemie, 36 (2): 63-87, 1930.
- (10) VOGEL, Arthur. Análise inorgânica quantitativa. London, Longman, 1978. 690 p.
- (11) DELL, R.M. Houdry Report, L-829, 1957.
- (12) Powder Diffraction File. Inorganic Volume, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pensilvania, USA.
- (13) BIRKS, L.S. & FRIEDMAN, H. Particle size determination from X-ray line broadening. Journal Applied Physics, 17: 687-692, August. 1946.
- (14) DELL, R.M. & WELLER, S.W. The thermal decomposition of Nesquehonite $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ and Magnesium Ammonium Carbonate $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2 \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$. Transactions Faraday Society, 55: 2203-2220, 1959.
- (15) GREGG, S.J. The surface chemistry of solids. 2ª ed, London, Chapman & Hall Ltda, 1965, 390 p.
- (16) BUENO, José Maria Correa et alii. Aluminas Catalíticas VI. Preparação e caracterização de aluminas para desidratação do etanol. In: 29 Seminário de Catálise. São Paulo, 1983. 542 p.
- (17) VISHNYAKOVA, G.P. et alii. Effect of the preparative conditions on the specific area of catalysts and supports IV. aluminum hydroxide. Kinetika i Kataliz., 11 (6): 1545-1551, 1970.

CONVERSÃO CATALÍTICA DO ETANOL SOBRE BENTONITAS NACIONAIS

- . Shantappa Sidramappa Jewur¹
- . Valter José Fernandes Júnior²
- . Josemar Fernandes de Moraes³

RESUMO

Na presente investigação, foram estudados os efeitos catalíticos dos três tipos de argilas pertencentes ao grupo de mineral bentonita na conversão do etanol. As argilas foram denominadas como verde esmeralda, verde clara e vermelha clara. A partir de cada amostra de bentonita, foram preparados três diferentes catalisadores variando a condição de pré-tratamento. As reações catalíticas do etanol sobre estes catalisadores foram estudadas na faixa de temperatura 270 a 420°C. A formação de grandes quantidades de éter dietílico ocorre a baixas temperaturas, enquanto que a desidratação do etanol em etileno aumenta com a elevação da temperatura. As propriedades físicas das argilas, as composições químicas e os efeitos de pré-tratamento na desidratação do etanol em etileno e éter dietílico são discutidos com base nos resultados obtidos.

ABSTRACT

In the present investigation the catalytic effects of three types of clay minerals belonging to the group bentonite were studied on the conversion of ethanol. The clay minerals were denominated as emerald green, clear green and clear red. From each sample three catalysts were prepared by varying the conditions of pretreatment. The catalytic reactions of ethanol over these catalysts were studied in the temperature range 270 to 420°C. Formation of diethyl ether occurs at lower temperatures, whereas the dehydration of ethanol to ethylene increases with the elevation of temperature. The physical properties, chemical compositions and the influence of pretreatment conditions on the dehydration of ethanol into ethylene and diethyl ether have been discussed based on the results obtained.

1. INTRODUÇÃO

Sílica livre ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximada

¹ Professor, Departamento de Química - U F R N

² Aluno de Graduação do Curso de Bacharelado em Química - U F R N

³ Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Química - U F R N

mente igual a $(\text{SiO}_2)_n$. A substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem aos diferentes grupos de aluminossilicatos. Os componentes básicos de uma argila são: sílica, alumina, água, ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os minérios de argila ocorrem nas rochas ígneas e sedimentares. Elas são formadas como resultado de desagregação de rochas nas condições hidrotérmicas associadas com vulcões e depósitos de minérios metálicos. O tamanho máximo da partícula de argila é de 2 μm . Devido às seguintes características físicas das argilas; plasticidade, refratário, cor, propriedade coloidal e dilatação e a capacidade da troca iônica, elas estão sendo largamente usadas em diversas aplicações comerciais. O minério da argila bentonita contendo smectita é usado como lama de perfuração do petróleo. As argilas do tipo bentonita são empregadas na descoloração de óleos vegetais e minerais.

O presente trabalho é um resultado de tentativa de encontrar os minérios de zeólitas naturais no Nordeste do Brasil. Todos os nove estados do Nordeste do Brasil possuem reservas de aluminossilicatos em diversos locais, totalizando cerca de 155 milhões de toneladas (1). Há a possibilidade da existência de argilas e zeólitas naturais úteis nestas reservas. Visando a importância de minérios de aluminossilicatos em diversas aplicações comerciais, o presente trabalho foi planejado e executado.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

a. Tratamento das amostras de bentonita

Adquirimos três tipos de argilas do grupo bentonita: verde esmeralda, verde clara e vermelha clara, todas provenientes do município de Boa Vista, Paraíba. As aparências físicas destas amostras são de rochas maleáveis. As amostras foram trituradas em pó fino de tamanho inferior a 100 mesh. Cerca de 10 g do pó triturado de cada amostra foram calcinadas a 500°C por 5 horas. Estas amostras após calcinação são chamadas catalisadores A.

A segunda porção da amostra triturada (15 g) foi embebida em água destilada durante 15 horas e lavada com água desionizada. O material resultante foi mantido a 150°C por 15 horas. Este produto foi calcinado a 500°C por 5 horas para se obter os catalisadores B.

Cerca de 15 g da amostra tratada com água, após filtração e lavagem, foram transferidas para um bécker contendo uma solução de 500 ml

de ácido nítrico a 10% por volume. A mistura resultante foi aquecida com agitação até que metade de água fosse evaporada. O produto sólido resultante foi filtrado, lavado e secado como descrito acima. As amostras tratadas com ácido nítrico, após calcinação, foram chamadas catalisadores C. Desta maneira, nove catalisadores foram preparados a partir de três argilas naturais.

b. Medida das Áreas Específicas

250 mg de catalisador foram ativadas a 150°C, durante 2 horas num fluxo de 50 ml/min de gás nitrogênio. As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas pela adsorção e dessorção de gás nitrogênio, na temperatura de nitrogênio líquido, usando o equipamento BET-CG-2000.

c. Determinação da densidade das argilas

As densidades dos catalisadores A foram determinadas antes e depois da calcinação, através do método picnométrico. O volume de certa massa de argila foi estimado pela diferença de volume do benzeno, com e sem a amostra. Sabendo-se o volume ocupado por uma determinada massa da amostra, as densidades foram calculadas.

d. Análise Química dos Catalisadores

Uma grama de catalisador foi tratada com ácido clorídrico (50% por volume) até a formação de uma pasta. A esta pasta foram adicionados 30 ml de ácido fluorídrico concentrado e a mistura resultante foi aquecida até a completa evaporação do ácido. Foram adicionados 10 ml de ácido clorídrico concentrado, novamente, a mistura foi aquecida para evaporar o líquido. Foram acrescentados mais 40 ml de ácido clorídrico (25% por volume). A mistura foi filtrada, lavada a quente e diluída a 100 ml por uma solução de ácido clorídrico (2% por volume). A solução resultante foi usada para determinação quantitativa dos seguintes elementos: Al, Fe, Ca, Na, K, Mg e Cr. A concentração percentual de Na e K foram determinadas através do fotômetro de chama-Micro nal B-260, e os demais elementos, pelo espectrofotômetro de absorção atômica-Varian AA-175. Os resultados da concentração percentual do alumínio foram confirmados por análise volumétrica quantitativa, usando-se alaranjado de xilenol como indicador.

e. Reações Catalíticas do Etanol

As transformações catalíticas do etanol foram estudadas usando-se o reator tubular de fluxo contínuo, sob a pressão atmosférica. AS

reações catalíticas do etanol foram acompanhadas sobre uma grama de catalisador, usando taxa de fluxo de 10 ml/hr, variando a temperatura do catalisador de 270 a 420° C. A descrição do reator catalítico e a técnica de acompanhamento das reações foram discutidos anteriormente(2).

f. Análise dos Produtos

A taxa de formação do etileno foi determinada com o auxílio de um fluxímetro de bolha. A formação do etileno e a ausência de outros hidrocarbonetos foram confirmadas através de análise cromatográfica dos produtos gasosos, usando a coluna de 25% de β,β -oxidipropionitrila sobre cromossorb P. A análise quantitativa de éter dietílico foi feita com coluna de 20% de carbowax sobre cromossorb P.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

a. Propriedades Físico-Química dos Catalisadores de Argila

É provável que os minérios de argilas naturais possam conter impurezas orgânicas e inorgânicas além dos seus constituintes básicos. Metais alcalinos e alcalinos terrosos, presentes na armação estrutural das argilas, podem ser facilmente trocados por prótons quando estas são tratadas com ácidos inorgânicos. Durante o tratamento das argilas com ácido nítrico, ocorre lixiviamento do alumínio, dando a relação de Si/Al maiores em comparação com as originais.

A densidade das amostras varia de 1,7 a 2,2 g/cc. A fórmula representativa das argilas naturais do tipo montmorillonita corresponde a $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ (3). A percentagem em peso, do alumínio, calculada com base nesta fórmula é de 15%. A soma das concentrações centesimais de alumínio e ferro chegam a ser aproximadamente 14% nas argilas verde esmeralda e verde clara. Nossas amostras de argilas podem pertencer à classe das montmorillonitas que contém ferro.

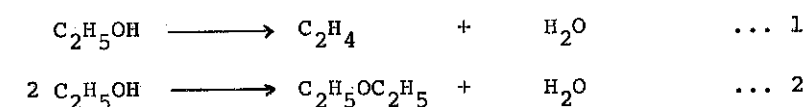
A composição química das argilas varia de uma amostra para outra. A concentração percentual de alumínio nos catalisadores do grupo A das argilas verde esmeralda, verde clara e vermelha clara é de 9,41, 8,15 e 5,24, respectivamente. A concentração de ferro varia de 4 a 4,66%. As somas das concentrações dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (isto é, Na, K, Ca e Mg) são 2,05; 1,58 e 0,64 para as argilas verde esmeralda, verde clara e vermelha clara, respectivamente. Os tratamentos das amostras com água e ácido nítrico mostram a lixiviação dos metais. A soma das concentrações centesimal de todos os elementos determinados permanece inferior a 16%, indicando a presença de quantida-

des maiores de silício. A composição química das argilas é dada na Tabela I.

A área específica (m^2/g) da superfície é dependente dos métodos de pré-tratamento das argilas. Nos três tipos de amostras de argila, a área superficial específica aumentou no caso das amostras tratadas com ácido nítrico C e diminuiu para aquelas tratadas com água B. A sequência do acréscimo da área específica dos catalisadores é de: $C > A > B$. As maiores áreas superficiais observadas para os catalisadores C podem ser atribuídas ao aumento da porosidade causada pela substituição de íons metálicos, dos grupos I e II da tabela periódica, por prótons. É provável que Fe^{2+} tenha substituído os metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Talvez existam outros metais dos grupos I e II da tabela periódica, os quais não foram analisados em nosso trabalho.

b. Reações Catalíticas do Etanol sobre as Argilas Modificadas

O etanol sofre a reação de desidratação unimolecular dando etileno e água. A formação de éter dietílico ocorre através da reação de condensação bimolecular do etanol. Estas reações são mostradas pelas equações simples abaixo.



Os dados da conversão centesimal do etanol em éter e etileno, como função da temperatura, encontram-se nas Figuras 1 a 3. A seletividade da formação do éter é maior a baixas temperaturas, comparada com a seletividade da desidratação do etanol em etileno. As argilas modificadas com tratamento ácido C são mais ativas para a formação do éter a baixas temperaturas, bem como a formação do etileno na faixa inteira da temperatura estudada. Os catalisadores obtidos por tratamento de água são os menos ativos de todos. Há uma diminuição na formação de éter com o aumento da temperatura, ao mesmo tempo, há um acréscimo na produção de etileno sobre todos os catalisadores.

É interessante notar que a formação máxima de éter dietílico ocorre sobre catalisadores não tratados A a 320° C. Para catalisadores tratados com ácido nítrico C, há uma contínua acentuada diminuição da formação de éter com o aumento da temperatura. O efeito da temperatura é menos pronunciado na produção de éter sobre catalisadores tratados com água B. O comportamento dos catalisadores C assemelha-se ao da γ -alu-

mina (4,5) devido à acidez protônica introduzida por troca iônica e a calcinação subsequente.

As tendências gerais observadas nas atividades e seletividades de produtos, etileno e éter dietílico, sobre os catalisadores da mesma denominação, são aproximadamente idênticas. As variações observadas na atividade e na seletividade da conversão do etanol sobre os catalisadores preparados a partir da mesma argila podem ser atribuídas à diferença das composições químicas e as propriedades físicas da superfície. Os ingredientes alumínio e ferro parecem ser responsáveis pela atividade catalítica das argilas, desde que sílica é inativa para a transformação do etanol até a temperatura de 450° C. É conhecido que a incorporação de metais alcalinos e alcalinos terrosos na alumina aumenta a seletividade da desidrogenação de álcoois, enquanto a seletividade da desidratação diminui (6). As pequenas concentrações de Na, K, Ca e Mg presentes nas argilas modificadas não chegam a alterar a atividade de conversão do etanol.

A conversão total do etanol em etileno e éter dietílico sobre vários catalisadores é dado nas figuras 4 a 6, como função da temperatura. A sequência global da atividade dos catalisadores das argilas verde esmeralda e verde clara é a mesma, isto é, $C > A > B$. A argila verde melha clara tratada com água B é mais ativa comparada com aquela não tratada A, dando a sequência da atividade total do etanol: $C > B > A$. A inversão da ordem da atividade no caso desta argila pode ser atribuída à baixa concentração do alumínio. Os caminhos mecanísticos da formação de etileno e éter dietílico a partir do etanol, assim como a produção de etileno pela desidratação do éter dietílico já foram discutidos anteriormente (7).

4. CONCLUSÃO

Todas as três argilas estudadas no presente trabalho mostram-se ativas tanto na formação de etileno quanto na de éter dietílico. Os catalisadores tratados com ácidos são altamente ativos para conversão do etanol em etileno, em toda faixa de temperatura estudada. A atividade de desidratação do etanol em etileno sobre catalisadores tratados com ácidos, é maior do que a da γ -alumina, em condições catalíticas idênticas. A seletividade para éter sobre os catalisadores tratados com ácidos diminuiu acentuadamente com o aumento da temperatura, comparando-se aos catalisadores tratados com água e aos não tratados. As propriedades físico-químicas e catalíticas das argilas estão sujeitas a

alterações que dependem das condições de pré-tratamento.

Este trabalho constitui a etapa inicial de uma série de estudos sobre a caracterização e a verificação das propriedades catalíticas das argilas e zeólitas naturais do Nordeste do Brasil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo auxílio financeiro e à Dra. Madalena Carneiro da Cunha Areias - CDM/RN, por sua colaboração na análise química das argilas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, Anuário Mineral Brasileiro, ano XII, p. 151, Brasília, 1983
2. JEWUR, S.S. & Carvalho, J.M., 2º Seminário de Catálise, São Paulo, p. 249, 1983.
3. LEPREVOST, A., Química Analítica dos Minerais, Livros Técnicos e Científicos, p. 342, Rio de Janeiro, 1975.
4. KNOZINGER, H. & Kohne, R., Journal of Catalysis, 5, 264(1966).
5. KNOZINGER, H., Buhl, H. & Ross, E., Journal of Catalysis, 12, 121(1968).
6. PINES, H. & Manassen, J., Advances in Catalysis, 16, 49(1966).
7. JEWUR, S.S., Química Nova, 7, 67(1984).

TABELA I. Densidade, área específica e composição química das argilas naturais

Propriedades físico-química das argilas	Argila verde esmeralda			argila verde clara			argila vermelha clara		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Área específica (m ² /g)	46	39	149	70	32	140	110	83	112
Densidade antes de calcinação (g/cc)	2,14			1,95			1,72		
Densidade após calcinação (g/cc)	2,06			2,02			1,78		
Composição química (%)	Al	9,41	9,06	7,93	8,15	7,66	5,54	5,24	4,10
	Fe	4,34	4,30	2,87	4,66	4,38	3,86	3,39	2,20
	Na	0,77	0,76	0,40	0,71	0,47	0,14	0,22	0,11
	K	0,81	0,90	1,05	0,22	0,19	0,09	0,05	0,04
	Ca	0,23	0,24	0,05	0,43	0,39	0,02	0,23	0,01
	Mg	0,24	0,19	0,08	0,22	0,17	0,07	0,14	0,08
Cr (ppm)	69	69	44	56	58	41	47	41	31

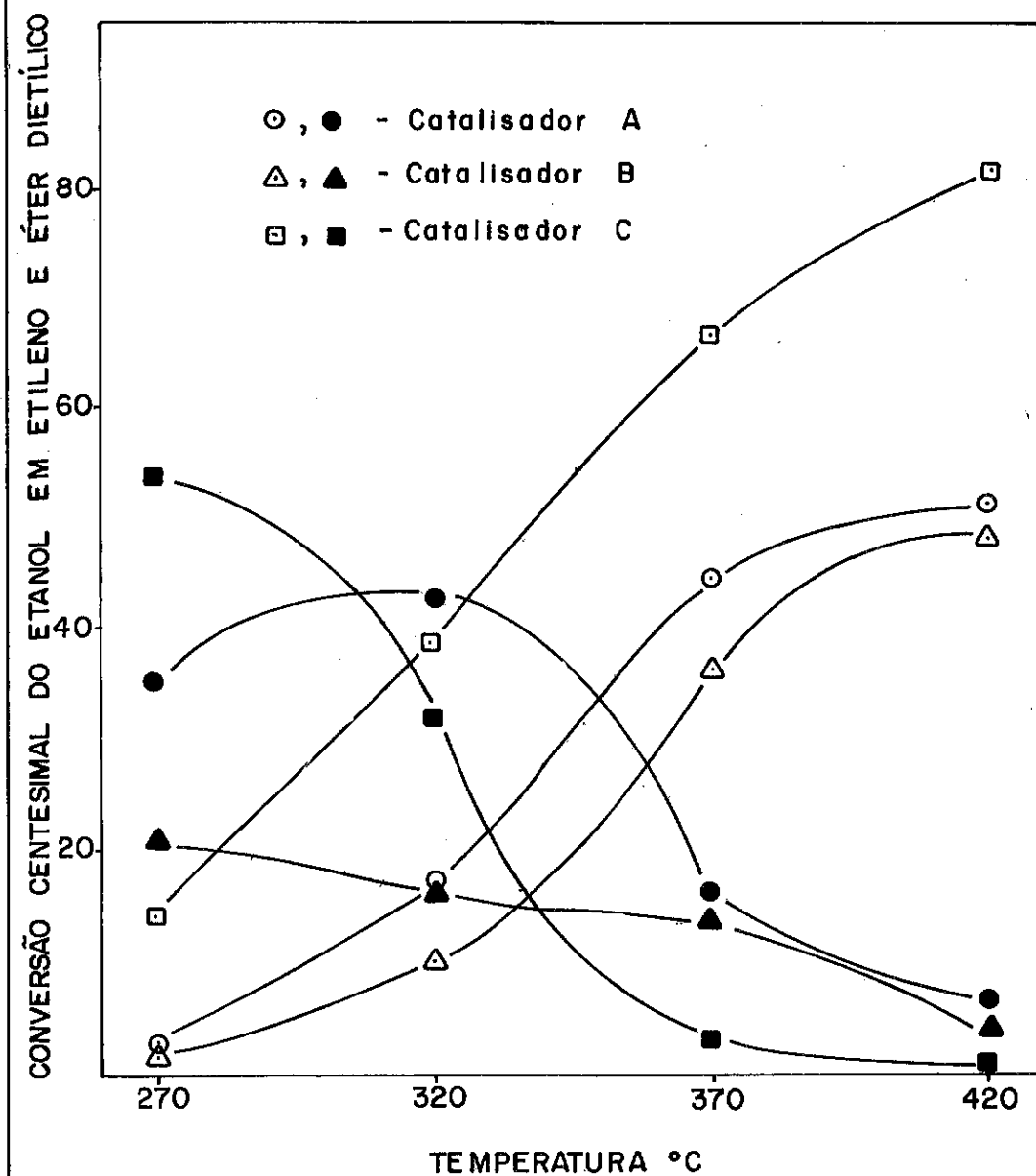


FIG.1-CONVERSÃO CENTESIMAL DO ETANOL EM ETILENO E ÉTER DIETÍLICO (○,△,□) E ÉTER DIETÍLICO (●,▲,■) SOBRE CATALISADORES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA - VERDE ESMERALDA.

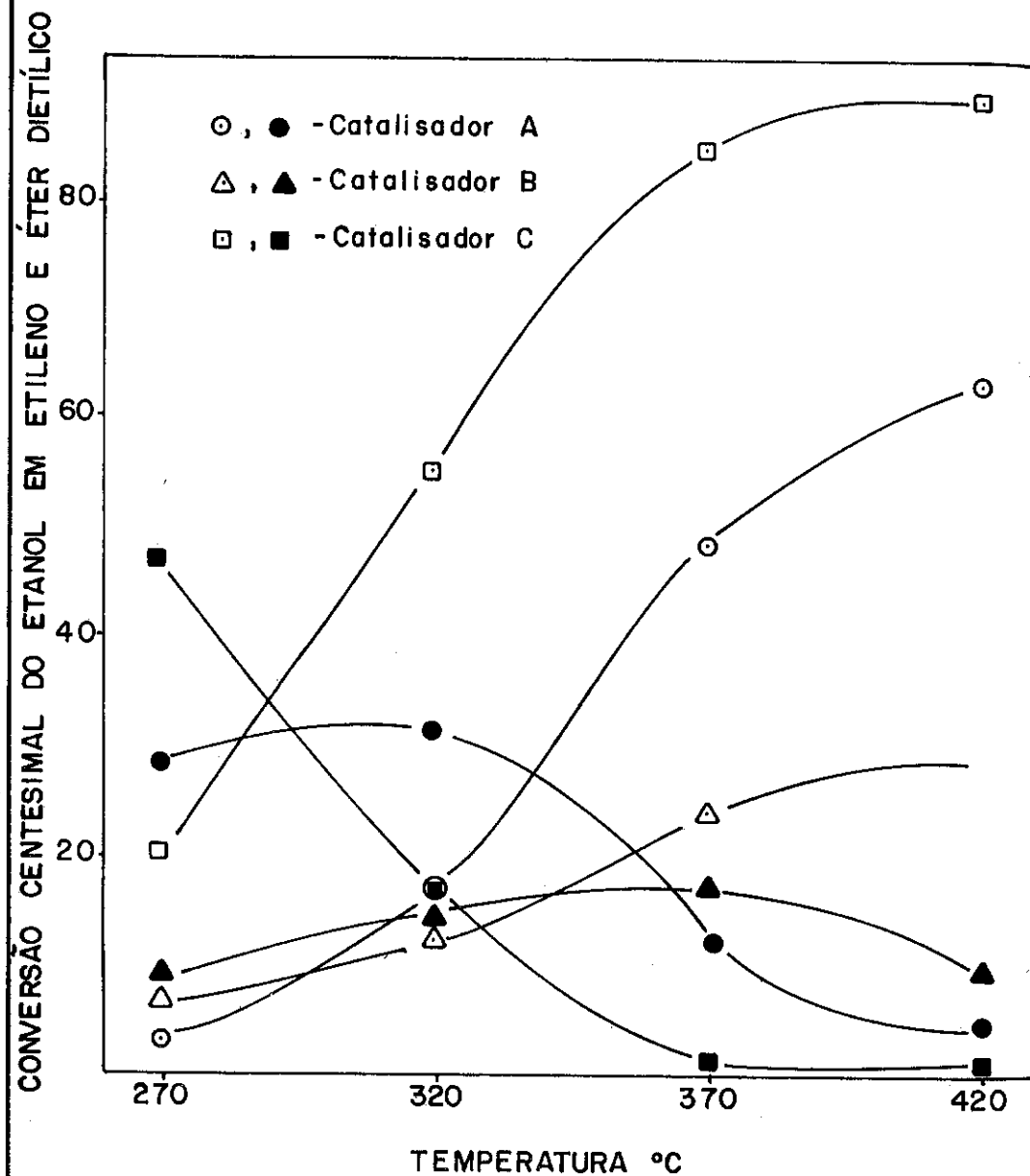


FIG. 2-CONVERSÃO CENTESIMAL DO ETANOL EM ETILENO (○,△,□) E ÉTER DIETÍLICO (●,▲,■) SOBRE CATALISADORES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. - VERDE CLARA.

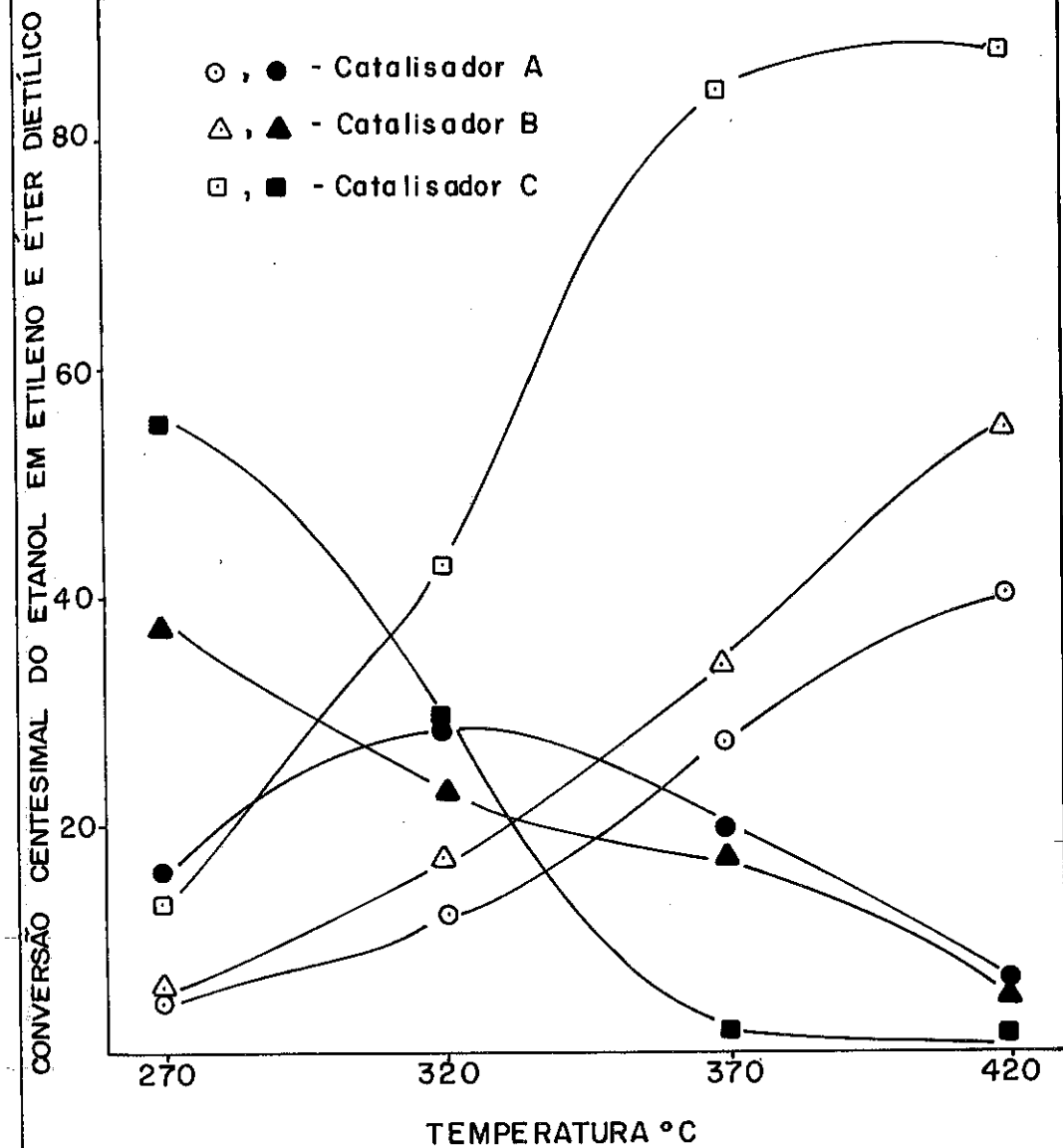


FIG. 3-CONVERSÃO CENTESIMAL DO ETANOL EM ETILENO (○,△,□) E ÉTER DIETÍLICO (●,▲,■) SOBRE CATALISADORES, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA - VERMELHA CLARA.

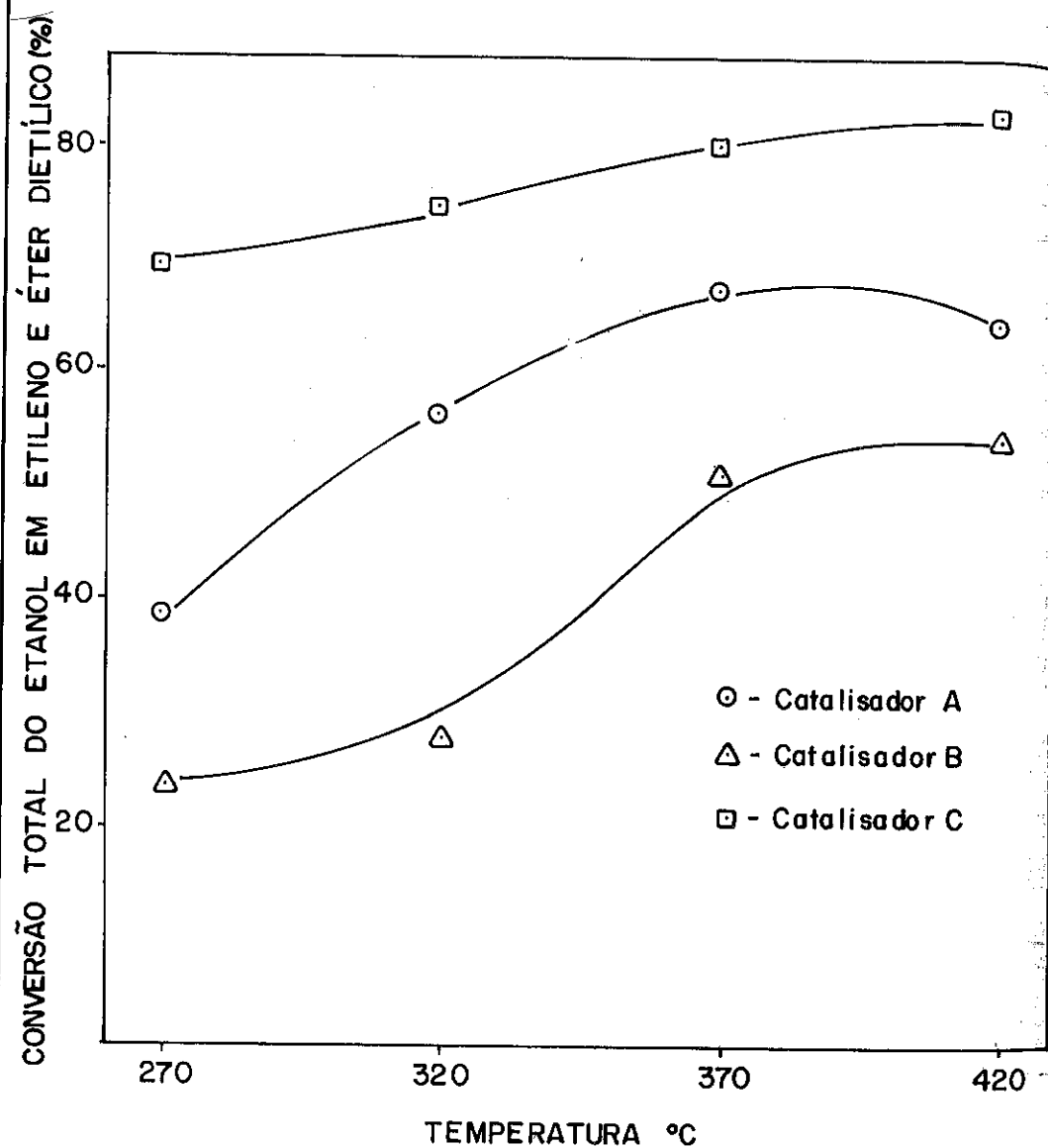


FIG. 4 - CONVERSÃO TOTAL DO ETANOL EM ETILENO E ÉTER DIETÍLICO SOBRE CATALISADORES, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. - VERDE ESMERALDA.

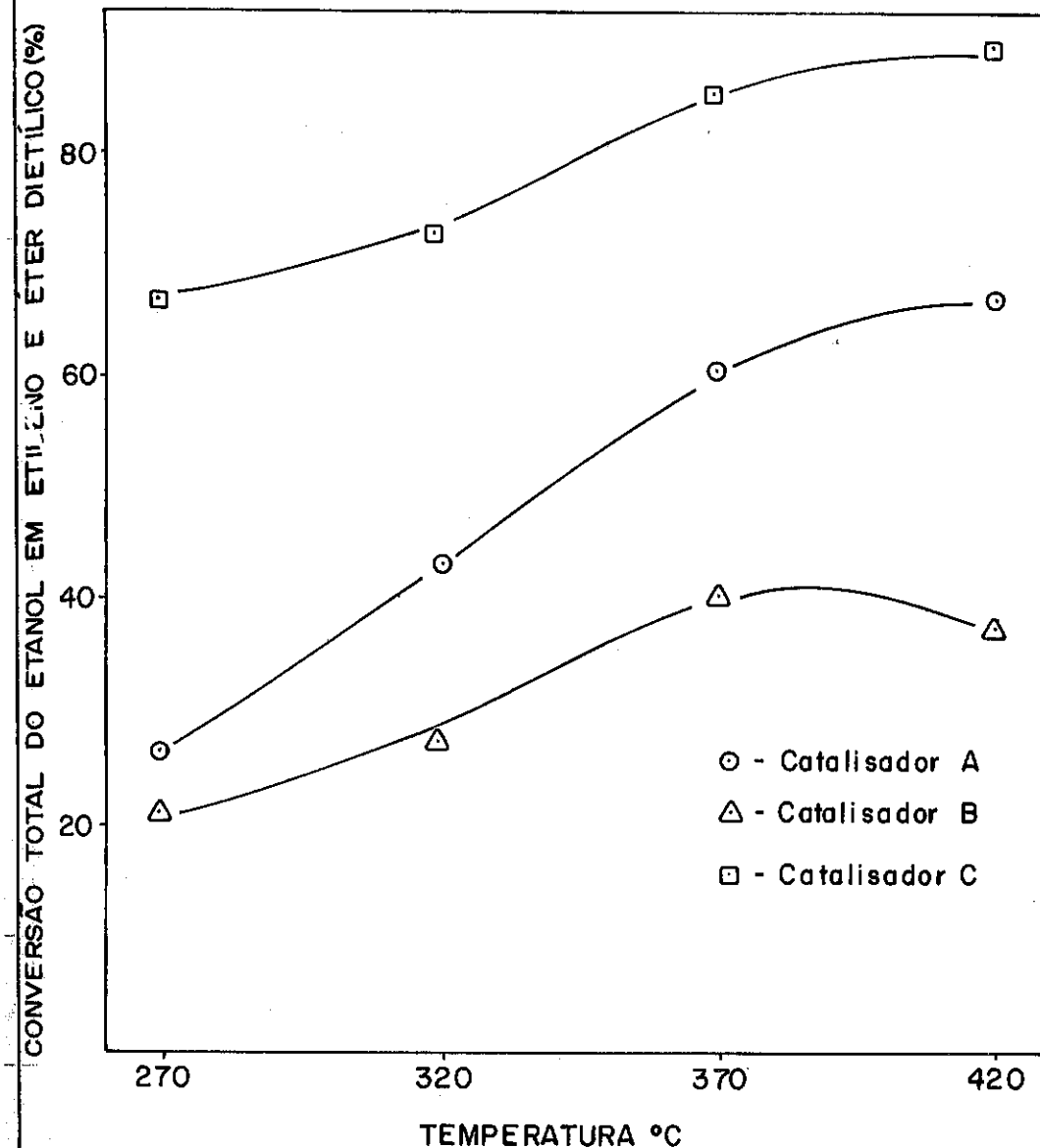


FIG. 5 - CONVERSÃO TOTAL DO ETANOL EM ETILENO E ÉTER DIETÍLICO SOBRE CATALISADORES, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. - VERDE CLARA.

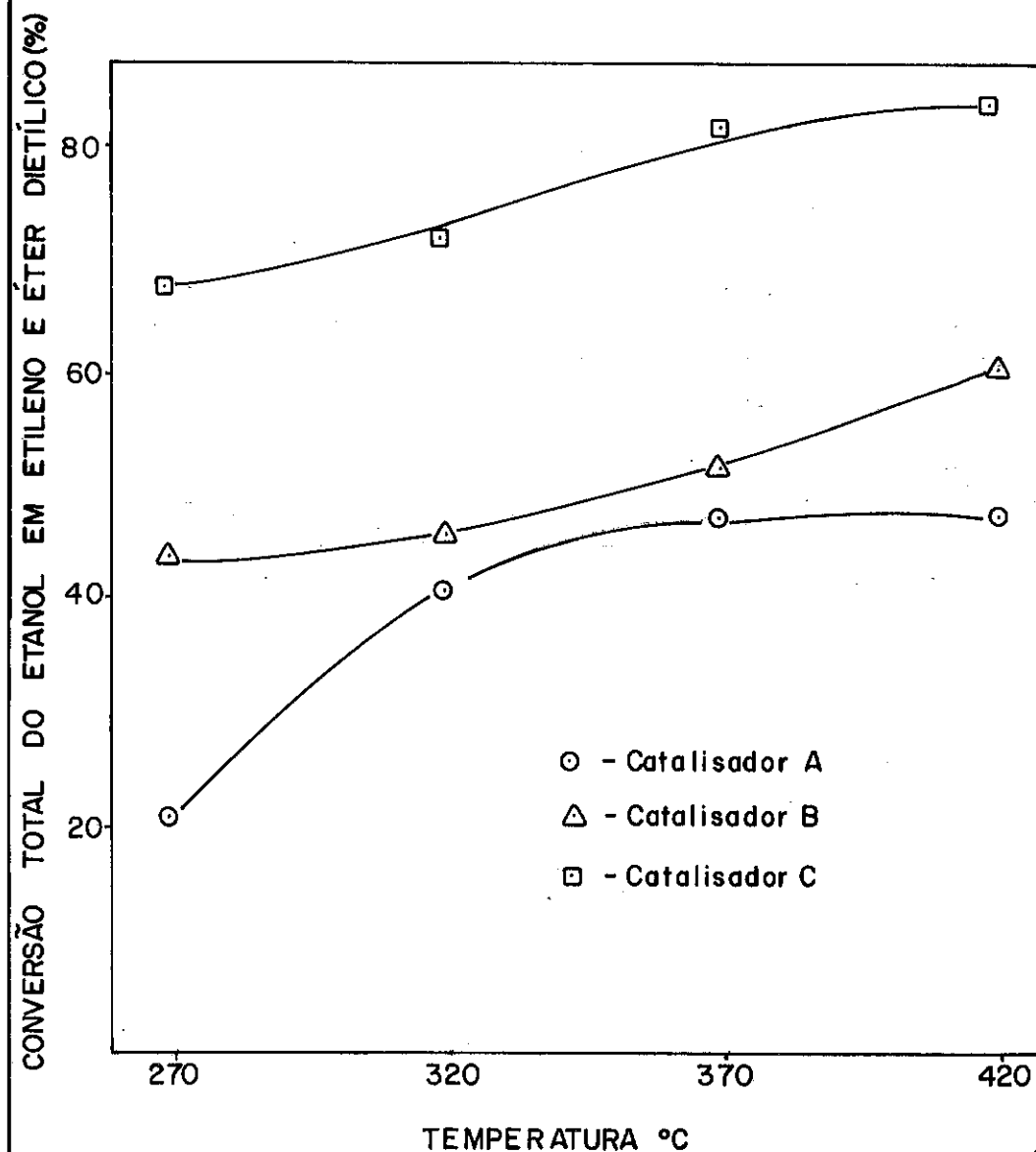


FIG. 6 - CONVERSÃO TOTAL DO ETANOL EM ETILENO E ÉTER DIETÍLICO SOBRE CATALISADORES, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. - VERMELHA CLARA.

39 SEMINÁRIO DE CATALISE

SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO OSCILATÓRIO NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO MONÓXIDO DE CARBONO

. Caetano Moraes¹
. Ezra K. T. Kam²
. Ronald Hughes³

RESUMO

Neste trabalho é investigado teoricamente o comportamento dinâmico da reação de oxidação do monóxido de carbono sobre catalisador de $Pt/\gamma-Al_2O_3$, em um reator de partícula simples. Como primeira etapa para esta análise teórica, é selecionado um modelo conceitual capaz de explicar o fenômeno quantitativamente. Baseado neste modelo previamente selecionado, é gerado um sistema de equações que simula o comportamento experimental observado para o sistema em questão.

ABSTRACT

In this work, the dynamic behaviour of the oxidation reaction of carbon monoxide on a $Pt/\gamma-Al_2O_3$ catalyst in a single pellet reactor is investigated theoretically. The first step for this theoretical analysis is to select a conceptual model which explains the phenomena quantitatively. This enables a group of equations to be set up based on the selected model, to simulate the experimental behaviour observed for the system in question.

1. INTRODUÇÃO

A quantidade de estudos teóricos sobre a existência e a natureza de estados oscilatórios em reações catalíticas tem sido excessiva se comparada com as informações experimentais que podem ser obtidas atualmente na literatura.

Estes estudos teóricos podem ser classificados de acordo com a maneira de como eles são conduzidos. Uma classificação, está ligada à forma matemática do problema, e este pode ser colocado em duas grandes categorias: Os chamados "problemas distribuídos" e os chamados "problemas agrupados".

¹ Ph.D. em Engenharia Química, Pesquisador da Divisão de Produtos Naturais do INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA e Docente da ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ.

² Ph.D. em Engenharia Química, Pesquisador do Departamento de Engenharia Química da UNIVERSIDADE DO KWAIT/KWAIT.

³ Ph.D. em Engenharia Química, Professor do Departamento de Engenharia Química da UNIVERSIDADE DE SALFORD/INGLATERRA.

"Problemas distribuídos" são aqueles que levam em consideração variações espaciais de variáveis de estado e geram equações diferenciais parciais. Sistemas catalíticos constituídos de partículas simples com apreciáveis resistências internas ao transporte de calor e massa, são exemplos desta classe de problemas.

Problemas agrupados são os que contêm a variável tempo somente como variável independente e podem ser descritos por equações diferenciais ordinárias para o estado transiente.

Uma outra forma de se classificar os estudos teóricos é de acordo com o problema físico. Três categorias se enquadram não só nos tipos de experimentos que vêm sendo realizados, assim como nos problemas escolhidos para estudos pelos pesquisadores que são:

- a) Reação química interna a um poro de uma partícula simples.
- b) Escoamento através de uma superfície catalítica não permeável.
- c) Catalisador imerso em uma corrente de reagentes bem misturados e em escoamento.

Os estados oscilatórios auto-sustentados observados nos experimentos, são causados por efeitos não lineares e uma descrição teórica precisa destes estados, requer solução numérica ou simulação de sistemas envolvendo equações diferenciais não lineares.

Enquanto que o número de estudos teóricos para os sistemas envolvendo os chamados "problemas agrupados" é muito extenso (1,2), relativamente poucos trabalhos para os sistemas envolvendo os chamados "problemas distribuídos" são encontrados devido a complexidade do tratamento matemático de tais sistemas, já que os mesmos são descritos por sistemas de equações diferenciais parciais e até o presente, não existe uma técnica matemática padronizada para determinação da estabilidade destas equações.

Alguns estudos (3,4) são encontrados para sistemas onde a reação química é acoplada aos fenômenos de transferência de calor e massa. Estes sistemas são descritos por equações diferenciais parciais parabólicas de segunda ordem.

A influência da resistência de adsorção dos reagentes na multiplicidade e estabilidade dos estados estacionários de uma partícula catalítica, sobre a qual ocorre uma reação exotérmica, foi considerada teoricamente por Elnashaie e Cresswell (5). Eles observaram que o efeito da adsorção dos reagentes na estabilidade dos estados estacionários é muito complexa e em geral que a presença de um termo adicional de geração de calor

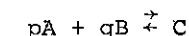
devido a adsorção tem uma grande influência nesta estabilidade.

Jensen e Ray (6) propuseram um modelo para partículas simples de catalisador capaz de prever oscilações periódicas e caóticas de reagentes sobre estas superfícies catalíticas. As equações do modelo representam o comportamento dinâmico do efeito dos átomos de metais individuais na superfície do suporte, assim como a condução de calor e difusão de reagentes na superfície global do catalisador. Os resultados da simulação representaram bem os resultados experimentais.

Um procedimento para obtenção das condições necessárias e suficientes, para a existência de soluções periódicas em reações de superfície ocorrendo a temperatura constante foi descrito por Takoudis et al. (7). Estes desenvolveram um método para a análise da bifurcação gerando equações que descrevem oscilações auto-sustentadas e periódicas. Este método que é baseado na análise de uma matriz fundamental de um sistema de equações diferenciais ordinárias, provê uma forma simples de examinar o comportamento do sistema nas vizinhanças de um ponto singular. O método é aplicado a um sistema reacional que pode gerar soluções oscilatórias com simples ou múltiplos estados estacionários. Quando um único estado estacionário se torna não estável, um ciclo limite é desenvolvido. Para três estados estacionários, pode ser desenvolvido um ciclo limite estável ou instável ou ainda soluções periódicas podem aparecer sem a presença do ciclo limite.

Pikios e Luss (8) propuseram um modelo teórico capaz de demonstrar que a heterogeneidade de uma superfície catalítica pode induzir ao aparecimento de oscilações cinéticas auto-sustentadas, quando uma reação simples e isotérmica se processa nesta superfície. Os autores obtiveram oscilações para valores reais de parâmetros que descrevem a heterogeneidade da superfície catalítica e foi desenvolvido um critério simples para prever qual o grupo de parâmetros cinéticos onde um único estado estacionário não estável deve existir como solução do modelo teórico.

As condições teóricas sobre as quais instabilidades cinéticas podem ser descritas por uma cinética do tipo de Langmuir, foram estudadas por Eigenberger (9) que usou um modelo geral aplicado para a reação de superfície:



Ele mostrou que a multiplicidade da taxa de reação pode ser causada pela competição da quimissorção dos reagentes A e B nos mesmos sítios ativos do catalisador e que pelo menos uma destas quimissorções ou etapas de reação é de segunda ordem.

Não foi detectada multiplicidade da taxa de reação quando os reagentes A e B reagem via um mecanismo do tipo de Eley-Rideal.

Ele também observou que se uma etapa lenta de quimissorção (tampão) é adicionada ao modelo teórico, oscilações do tipo "relaxação" são desenvolvidas em regiões onde o modelo original apresentou soluções múltiplas.

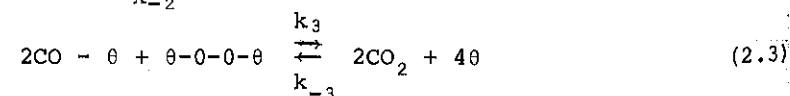
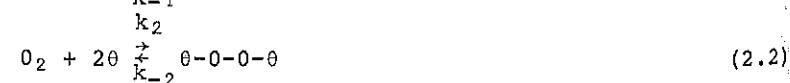
Foi demonstrado que uma variedade dessas etapas lentas de quimissorção podem servir como "etapas tampões", com a restrição de que elas não participem da reação que ocorre na superfície catalítica.

2. MODELO MATEMÁTICO - PARTÍCULA ESFÉRICA

O modelo matemático desenvolvido por Eigenberg, e citado anteriormente, aplicado para um reator com reciclo, será modificado para simular o comportamento dinâmico do sistema envolvendo um reator de partícula simples, onde a influência da difusão de reagentes e produtos da reação no filme gasoso e nos poros do catalisador sobre a taxa de reação medida é significativa. O modelo considera as equações cinéticas e de balanço de massa para os reagentes, quando a reação de oxidação de monóxido de carbono ocorre sobre uma partícula de catalisador de platina suportada em γ -alumina, sendo que a operação do sistema é feita em condições isotérmicas. O método de Runge-Kutta de 4ª ordem associado a técnicas de colocação ortogonal foi empregado para resolução numérica das equações geradas pelo desenvolvimento do modelo.

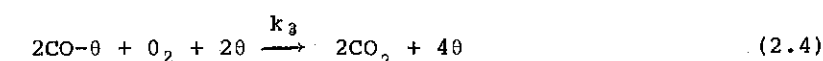
2.1. Descrição do Modelo

Seja a reação de oxidação do monóxido de carbono $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ ocorrendo sobre um catalisador de platina suportada. O mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood para esta reação, consiste de uma sequência de etapas de quimissorção e reação, como mostrado a seguir:



onde θ representa os centros ativos.

Se for assumido que a etapa representada pela Equação (2.2) está em equilíbrio, que a concentração de $(\theta-\text{O}-\theta)$ é sempre muito pequena $[k_{-2} \gg k_2 (\text{CO}_2)]$ e que a reação representada pela Equação (2.3) é irreversível, o mecanismo se reduz a:



Este mecanismo assim como está escrito, é incapaz de explicar as oscilações observadas na concentração de dióxido de carbono na corrente de saída do reator catalítico. Tais oscilações podem ser teoricamente interpretadas como salto periódicos entre a ignição e a extinção de um estado estacionário. Se a adsorção de CO na superfície catalítica ($\text{CO}-\theta$) é muito grande, somente alguns sítios ativos vazios estão presentes e o sistema se mantém no estado extinguido até que mais sítios ativos vazios apareçam por algum meio.

É necessário uma etapa que produza uma sucessão de ignições e extinções, gerando (vagarosamente) sítios ativos vazios depois da extinção e consumindo (vagarosamente) os sítios ativos vazios depois da ignição.

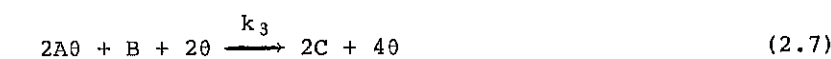
Vários mecanismos podem ser considerados para este propósito. Provavelmente o mais simples é incluir uma etapa tampão onde um componente D da mistura reacional, é adsorvido reversivelmente na superfície catalítica.



D pode ser considerado como uma molécula de oxigênio que é adsorvida na superfície catalítica de uma forma inativa, não tomando parte da reação.

2.2. Formulação Matemática

O mecanismo da reação pode ser representado pelas seguintes etapas elementares:





onde $A \equiv CO$ $C \equiv CO_2$
 $A\theta \equiv CO-\theta$ $D \equiv O_2$ $\theta \equiv$ sítio ativo
 $B \equiv O_2$ $D\theta \equiv O_2 - \theta$

A concentração dos sítios ativos é dada por:

$$C_\theta = 1 - C_{D\theta} - C_{A\theta} \quad (2.9)$$

$$\text{se } 1 - C_{D\theta} = \xi \quad (2.10)$$

$$C_\theta = \xi - C_{A\theta} \quad (2.11)$$

a) O balanço de massa diferencial (regime transiente) para a concentração de monóxido de carbono na partícula catalítica usando-se o modelo apresentado é dado por:

$$\epsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_e \nabla^2 C_A + \left\{ k_{-1} C_{A\theta} - k_1 C_A C_\theta \right\} SC \quad (2.12)$$

onde SC é a capacidade específica da superfície catalítica.

b) O balanço de massa diferencial (regime transiente) para os sítios ativos da partícula catalítica cobertos com monóxido de carbono, usando-se o modelo apresentado é dado por:

$$\frac{dC_{A\theta}}{dt} = k_1 C_A \xi - (k_1 C_A + k_{-1}) C_{A\theta} - 2k_3 C_B (C_{A\theta})^2 \left[\xi - C_{A\theta} \right]^2 \quad (2.13)$$

c) O balanço de massa diferencial (regime transiente), para a variável ξ na partícula catalítica, usando o modelo apresentado é dado por:

$$\frac{d\xi}{dt} = k_4 C_D C_{A\theta} + k_{-4} - \xi \left[k_4 C_D + k_{-4} \right] \quad (2.14)$$

As condições de contorno para a solução das equações (2.12) a (2.14) são:

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.15) \quad \text{e} \quad -D_e \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} = k_g \left[C_A \Big|_{r=R} - C_{A0} \right] \quad (2.16)$$

As condições iniciais são:

$$\left. \begin{array}{l} T = T_g \\ C_{A0} = 0 \\ \xi = 1 \end{array} \right\} \text{ A } t=0 \text{ e para todo } r \quad (2.17)$$

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A0} \\ C_B = C_{B0} \end{array} \right\} \text{ A } t=0 \text{ e para } r=R \quad (2.18)$$

$$\left. \begin{array}{l} C_A = 0 \\ C_B = 0 \end{array} \right\} \text{ A } t=0 \text{ e para } r < R \quad (2.19)$$

Se as seguintes variáveis adimensionais são definidas:

$$C_A^* = C_A / C_{A0} \quad (2.20) \quad \text{E} \quad \tau = \frac{t D_e}{\epsilon_p R^2} \quad (2.21)$$

As Equações (2.12), (2.13) e (2.14) podem ser reescritas como segue:

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \nabla^2 C_A^* + \frac{R^2 k_{-1} SC C_{A\theta}}{D_e C_{A0}} - \frac{R^2 k_{-1} SC C_A^* (\xi - C_{A\theta})}{D_e} \quad (2.22)$$

$$\frac{dC_{A\theta}}{d\tau} = \frac{\epsilon_p R^2 k_1 C_{A0} C_A^* \xi}{D_e} - \epsilon_p R^2 (k_1 C_{A0} C_A^* + k_{-1}) C_{A\theta} - \frac{2\epsilon_p R^2 k_3 C_B (C_{A\theta})^2 (\xi - C_{A\theta})^2}{D_e} \quad (2.23)$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{\epsilon_p R^2 k_4 C_D C_{A\theta}}{D_e} + \frac{\epsilon_p R^2 k_{-4}}{D_e} - \frac{\epsilon_p R^2 \xi}{D_e} (k_4 C_D + k_{-4}) \quad (2.24)$$

As condições de contorno adimensionais são:

$$\left. \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=0} = 0 \quad (2.25) \quad \text{e} \quad - \left. \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} = \frac{k_g R}{D_e} (C_A^* \Big|_{r^*=1} - 1) \quad (2.26)$$

As condições iniciais adimensionais são:

$$\left. \begin{array}{l} C_A^* = 1 \\ C_B^* = 1 \end{array} \right\} \text{ A } t=0 \text{ e } r=R \quad (2.27) \quad \text{E} \quad \left. \begin{array}{l} C_A^* = 0 \\ C_B^* = 0 \end{array} \right\} \text{ A } t=0 \text{ e } r < R \quad (2.28)$$

O Sistema de Equações (2.22), (2.23) e (2.24), é resolvido simultaneamente usando-se o método de Runge-Kutta de 4ª ordem (10) e técnicas de Colocação Ortogonal (11), onde os resultados mostram os valores de C_A^* , C_{A0} e ξ , como funções do tempo adimensional ξ .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA

O efeito de vários parâmetros (número de Sherwood, coeficiente de difusão efetiva, raio da partícula catalítica, capacidade específica da superfície do catalisador), sobre a variação de concentração de monóxido de carbono com o tempo de reação, na região onde o comportamento oscilatório foi detectado, é investigada e os resultados são mostrados a seguir. Um único ponto de colocação ortogonal foi usado para este estudo de influência paramétrica nos resultados numéricos.

3.1. Efeito da Resistência Externa à Transferência de Massa

O efeito sobre os resultados numéricos da resistência externa à transferência de massa é apresetado na Figura 3.1. Pode ser observado através desta Figura que existe uma apreciável influência desta variável sobre a resposta oscilatória observada na concentração adimensional de monóxido de carbono com o tempo. Quando uma variação ampla no número de Sherwood modificado é feita, os resultados mostram que para insignificantes resistências à transferência de massa através do filme gasoso (altos valores no número de Sherwood modificado), o sistema atinge um estado estacionário estável. No entanto, para baixos valores do número de Sherwood modificado, as oscilações observadas na concentração de monóxido de carbono foram muito fortes com períodos de tempo da ordem de 14 segundos.

3.2. Influência do Coeficiente de Difusão Efetiva

A Figura 3.2 mostra as curvas de concentração adimensional de monóxido de carbono versus tempo para três diferentes valores de coeficiente de difusão efetiva (D_e).

O comportamento oscilatório é observado para toda faixa de valores de coeficiente de difusão. No entanto, diferentes períodos de tempo para as oscilações foram detectados. Com o aumento do coeficiente de difusão, o período de tempo para cada ciclo oscilatório também mostrou-se aumentar. Este período foi de cerca de 23 segundos para $D_e = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ e somente de 14 segundos para um valor de D_e duas vezes menor.

3.3. Efeito do Tamanho da Partícula Catalítica

Como pode ser observado na Figura 3.3, quando o tamanho da partícula catalítica aumenta, o comportamento oscilatório também aumenta.

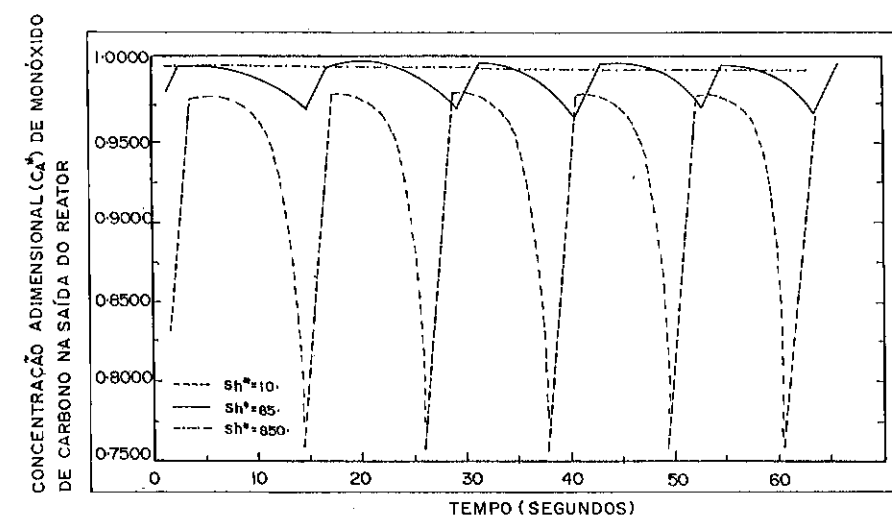


FIGURA 3-1 - EFEITO DO NÚMERO DE SHERWOOD MODIFICADO SOBRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS.

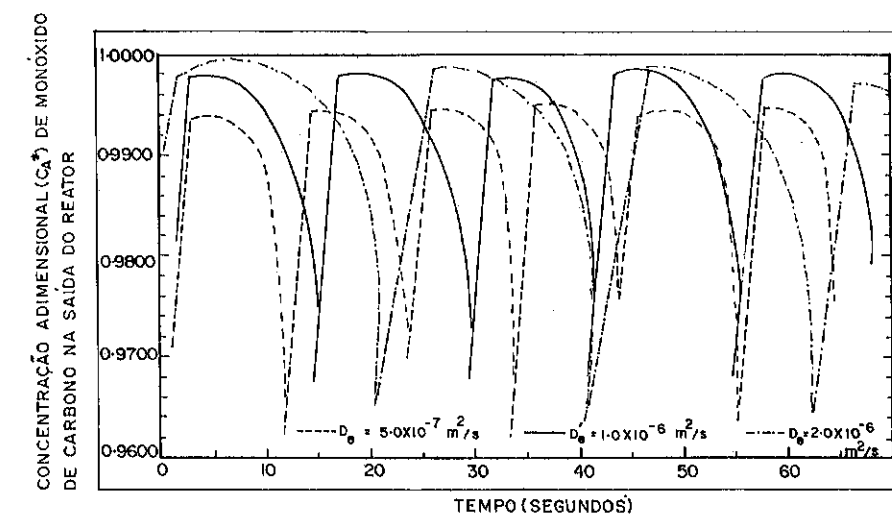


FIGURA 3-2 - INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVA SOBRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS

Não foi detectado comportamento oscilatório para partícula com um raio de 0,3cm. No entanto, para $R = 0,9\text{cm}$, o regime oscilatório apresentou amplitudes maiores que para $R = 0,6\text{cm}$. Os períodos de tempo observados para as oscilações quando ambos valores de raio (0,6 a 0,9cm) foram testados, apresentaram-se praticamente os mesmos.

3.4. Efeito da Capacidade Específica da Superfície do Catalisador

Desde que a reação ocorre sobre todo o volume da partícula catalítica, este particular parâmetro (SC) é diretamente relacionado com a superfície total da partícula que não diminui na mesma proporção que o volume total. O comportamento oscilatório foi observado para três valores de capacidade específica da superfície do catalisador. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.4 e pode ser observado que para pequenos valores de SC, somente pequenas oscilações foram detectadas. No entanto, quando largos valores de SC são empregados, oscilações com apreciáveis amplitudes são detectadas tendo períodos que decrescem com o aumento de SC.

3.5. Faixa de Concentração de CO para a qual o Modelo Teórico prevê Comportamento Oscilatório

A Figura 3.5 mostra diferentes curvas de concentração adimensional de monóxido de carbono versus tempo para diferentes valores de concentração de monóxido de carbono na corrente de alimentação do reator. Para relacionar a concentração adimensional de monóxido de carbono (C_A^*) com percentagem de conversão ($\%X_{CO}$) é necessário aplicar a seguinte Equação:

$$\%X_{CO} = (1 - C_A^*) \times 100 \quad (3.1)$$

Pode ser observado na Figura 3.5 que o modelo teórico é capaz de prever o comportamento oscilatório somente para uma faixa bastante estreita de concentração de monóxido de carbono na corrente de alimentação do reator (entre 0,7 e 0,8% em volume).

Para o mesmo tipo de sistema em trabalho experimental realizado pelos mesmos autores deste trabalho (12), o comportamento oscilatório foi detectado para uma concentração de monóxido de carbono na corrente de alimentação do reator situada na faixa de 0,8 a 2,5% em volume.

A faixa de porcentagem de conversão predita pelo modelo teórico está entre 0,2% e 4,0% que está de acordo com a observada experimentalmente (12) para as mesmas condições operacionais (0,1 a 3,0%)

Se os períodos de tempo para as oscilações observadas nos experimentos (12) são comparados com os preditos pelo modelo teórico para as mesmas

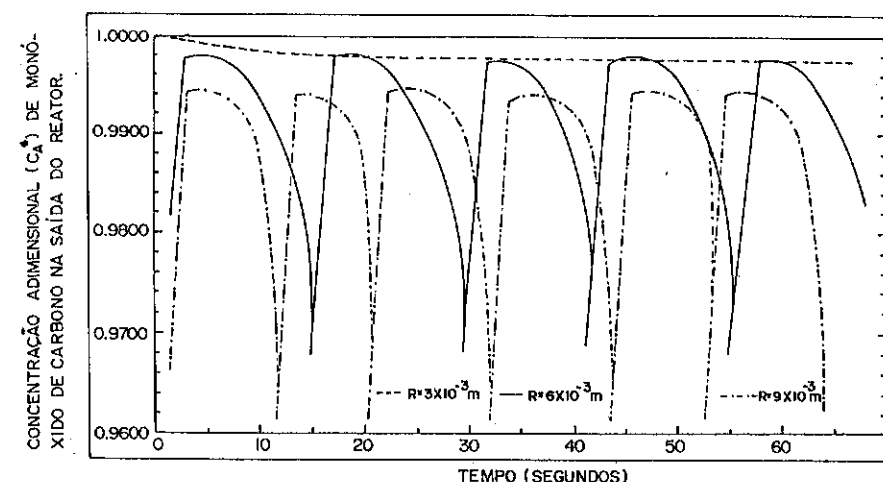


FIGURA 3.3 - EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA CATALÍTICA SOBRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS.

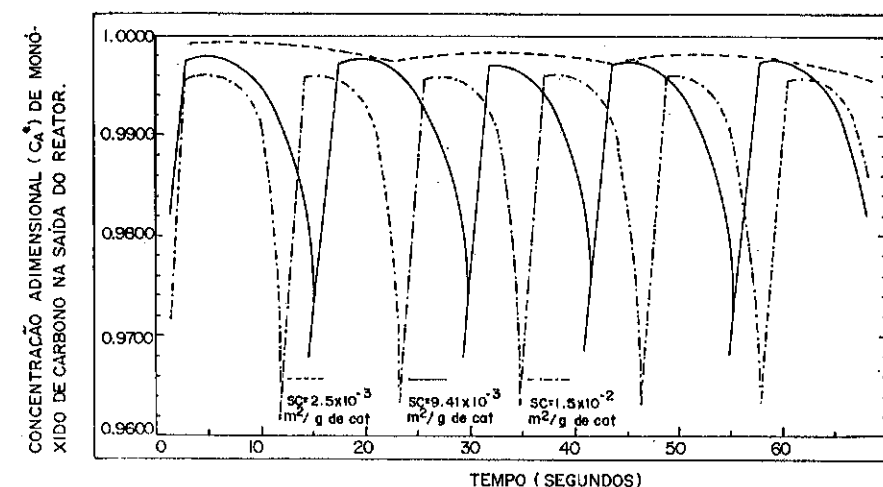


FIGURA 3.4 - EFEITO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA DA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR SOBRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS.

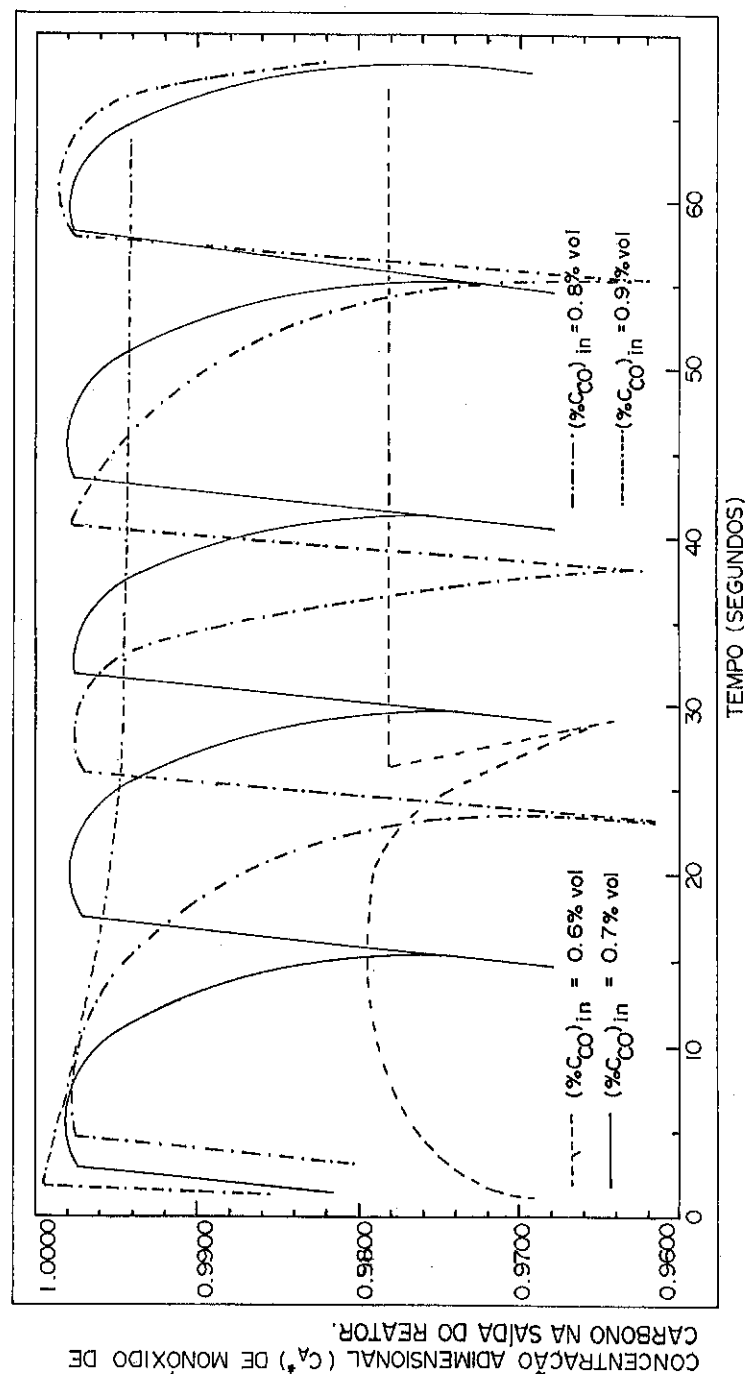


FIGURA 3.5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS.

condições de operação, somente pequenas variações foram encontradas em ambos os casos, sendo que estes períodos se situam em torno de 15 segundos para cada ciclo oscilatório.

Um estudo paramétrico do modelo teórico foi levado a efeito, com o objetivo de se encontrar casos de ciclos limites onde mais de um estado estacionário pudesse existir, porém, resultados positivos não foram atingidos.

As razões encontradas para que os resultados apresentados pelo modelo teórico se situassem em uma estreita faixa de valores se basearam nas diversas simplificações assumidas por volta do desenvolvimento teórico do mesmo. Estas simplificações incluem basicamente a hipótese de que o sistema era isotérmico e algumas restrições nas expressões de taxa de reação para as etapas elementares do mecanismo geral.

Para que os resultados experimentais obtenham melhores ajustes a novos modelos teóricos, esses deverão levar em consideração as condições de não isotermicidade do sistema partícula catalítica - filme gasoso de reagentes como também deverão considerar o perfil de temperatura registrado no interior da partícula de catalisador.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ARIS, R., AMUNDSON, N.R.,
Chem. Eng. Sci., **7**, 121 (1958).
- (2) LEATHRUM, J.F., JOHNSON, E.F., LAPIDUS, L.,
A.I.Ch.E. Journal, **10**, 16 (1964).
- (3) KUO, J.C.W., AMUNDSON, N.R.,
Chem. Eng. Sci., **22**, 1185 (1967).
- (4) WEI, J.,
Chem. Eng. Sci., **20**, 729 (1965).
- (5) ELNASHAIE, S.S., CRESWELL, D.L.,
Chem. Eng. Sci., **29**, 753 (1974).
- (6) JENSEN, K.F., RAY, W.H.,
Chem. Eng. Sci., **35**, 2439 (1980).
- (7) TAKOUDIS, C.G., SCHMIDT, L.D., ARIS, R.,
Chem. Eng. Sci., **37**, 69 (1982).
- (8) PIKIOS, C.A., LUSS, D.,
Chem. Eng. Sci., **32**, 191 (1977).

- (9) EIGENBERGER, G.,
Chem. Eng. Sci., 33, 1255 (1978).
- (10) MICHELSEN, M.L.,
A.I.Ch.E. Journal, 22, 594 (1976).
- (11) VILLADSEN, J.V., STEWART, W.E.,
Chem. Eng. Sci., 22, 1483 (1967).
- (12) MORAES, C.,
Ph.D. Thesis, University of Salford, 1983.

5. NOMENCLATURA

- C_A^* - Concentração adimensional de monóxido de carbono
- C_{A_0} - Concentração de monóxido de carbono na alimentação do reator
- C_{CO} - Concentração de monóxido de carbono
- C_{O_2} - Concentração de oxigênio
- D_e - Coeficiente de difusão efetiva
- k_g - Coeficiente de transferência de massa
- r^* - Raio adimensional
- R - Raio da partícula catalítica esférica
- Sh - Número de Sherwood ($kg R/D_e$)
- t - Tempo
- $\%X_{CO}$ - Porcentagem de conversão de monóxido de carbono

LETRAS GREGAS

- ϵ_p - Porosidade da partícula catalítica
- θ - Fração total de sítios ativos coberta com moléculas adsorventes
- ξ - Variável definida na equação (2.10)
- τ - Tempo adimensional ($t D_e / \epsilon_p R^2$)

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

ESTUDO DE CATALISADORES PARA SÍNTESE DA AMÔNIA I OXIDAÇÃO EM FORNO ELÉTRICO

Walter Antonio Gomes¹

RESUMO

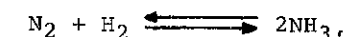
Apresentamos uma metodologia simplista de preparação dos catalisadores de ferro, contendo promotores, para a síntese da amônia e observando um controle efetivo nas etapas determinantes. Uma caracterização auxiliou a escolha de três produtos, que foram levados aos testes de avaliação da conversão em micro-reator operado a aproximadamente 3100 kPa. Usamos como referencial de conversão os resultados de um catalisador comercial, testado no mesmo micro-reator. A metodologia de avaliação foi satisfatória e mostrou que uma nova sistemática bem mais rápida pode ser adotada. Um dos catalisadores preparados aproxima-se do produto comercial.

ABSTRACT

A simplistic methodology of preparation of iron promoted catalysts for ammonia synthesis and regarding an effective control at determinant steps are presented. A characterization has helped to select three products, that we carried out to tests of conversion in micro-reactor, operated at nearly 3100kPa (a.470psig). As a referential of conversion we had used the results of a commercial catalyst tested in the same microreactor. The methodology of evaluation was satisfactory and it showed that a new and faster systematic may be used. The results of one of the prepared catalysts came near to commercial product.

1. INTRODUÇÃO

A amônia, (1) além de ser matéria-prima estratégica para a produção de ácido nítrico, ponto de partida para compostos nitrados e material bélico, representa, para um país de vocação agrícola a ferramenta hábil na ampliação da produção agropecuária. Sua síntese, expressa pela reação:



foi segundo Larson e colaboradores (2), uma das mais importantes linhas de investigação do Fixed Nitrogen Research Laboratory. Na Alemanha, o marcado sucesso encontrado na fixação do nitrogênio em larga escala teve como eco empreendimentos similares tentados na França, Inglaterra e

¹ Engenheiro Químico, Pesquisador do Laboratório de Catálise da Divisão de Química e Engenharia Química do IPT e Professor Assistente Doutor da Escola Politécnica da USP.

Itália. Estes autores enfatizaram que uma das etapas mais importantes foi o desenvolvimento dos catalisadores.

2. PROCEDIMENTO

2.1. Preparação dos Catalisadores.

Na preparação dos catalisadores utilizamos ferro em pó, granulometria abaixo de 100 "meshes", comercial, nacional, ao qual incorporamos mecanicamente os óxidos promotores de cálcio, potássio, alumínio, sódio e magnésio num total de 6% da massa final.

A análise química do ferro comercial mostrou baixas porcentagens de outros metais (Mn=0,07%, Cu=0,04%, Ni e Cr=0,03%, Co=0,07% e traços de Si, As, S e P).

Preparamos a pasta crua em uma única corrida, por mistura mecânica exaustiva, em quantidade suficiente para todos os catalisadores estudados. O diagrama da figura 1 apresenta as operações realizadas nas preparações dos catalisadores.

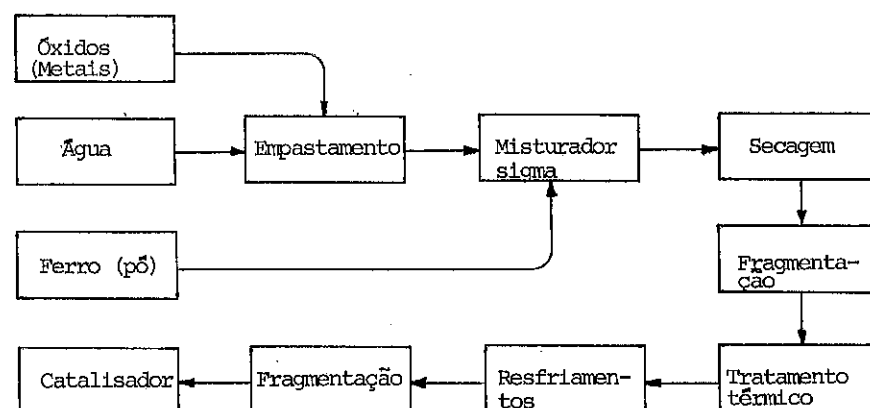


Figura 1 - Operações realizadas nas preparações dos catalisadores.

Em ambas as fragmentações tomamos a fração granulométrica entre as peneiras número 12 e 18 ABNT (1,41 mm e 1,00 mm), que constituiu o leito poroso dos tratamentos subsequentes.

O tratamento térmico foi realizado em um forno elétrico tubular (tubo: $\phi \approx 17$ mm) com corrente de gases e atravessado axialmente por um termopar, para controle da temperatura. As condições dos tratamentos térmicos da preparação de três catalisadores deste trabalho estão na tabela 1.

Tabela 1 - Condições dos tratamentos térmicos da preparação dos catalisadores.

Catalisador (código)	Velocidade de aquecimento (a) ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	Temperatura inicial (b) ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura Máxima (c) ($^{\circ}\text{C}$)
WI-001-2R	125	950	1190
WI-001-2W	125	800	1100
WI-001-2S	125	700	1055

Notas: (a) Sob vazões de 0,9 l/min de N_2 .
 (b) Temperatura inicial da adição de 5% de ar ao N_2 .
 (c) Temperatura máxima atingida.

2.2. Caracterização:

Os catalisadores preparados foram caracterizados apenas por difração de raios X, áreas superficial (BET) e porosimetria, em porosímetro de mercúrio Carlo Erba, até 2000 atm.

2.3. Ensaios em micro-reator.

As corridas em micro-reator foram realizadas no equipamento esquematizado na figura 2, onde foi colocado inicialmente um catalisador comercial tomado como referencial e seus resultados como padrão.

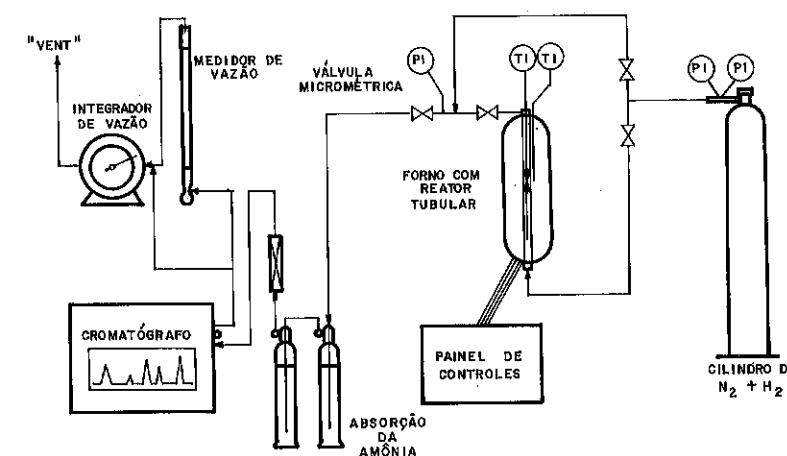


Figura 2 - Esquema do processo para síntese da amônia com reator tubular.

O reator consiste em um tubo de aço inox 304 ($\phi_1=10,1\text{mm}$). Um termopar coaxial e outro junto da parede externa possibilitou verificar que o diferencial de temperatura foi sempre menor que 4°C .

As operações neste processo, consistiram em alojar o catalisador no leito fixo e reduzi-lo com hidrogênio a 5 atmosferas e velocidade espacial VEGH igual a 500 h^{-1} , como segue:

1º - Passagem de nitrogênio, à temperatura ambiente, durante uma hora.

2º - Passagem de N_2 com 5% de H_2 ; temperatura elevada a 100°C em meia hora e mantendo-a até completar 4 horas nesta etapa.

3º - Passagem de H_2 puro; temperatura elevada a 200°C em meia hora e mantendo-a até completar 4 horas.

4º - Repetição do item 3º a 300°C , por 4 horas. Depois a 400°C , durante mais 11 horas.

Terminada a redução, substituímos a corrente de H_2 pela mistura do gás de síntese (30% vol de N_2 + 70% vol de H_2) e ajustamos, rapidamente (5min), as condições iniciais padrão de operação: temperatura do reator (t_R) = 450°C , pressão (P_R) de $3128,3 \pm 88,3\text{ kPa}$ manométrica ($31,9\text{ kgf/cm}^2$, man.) e velocidade espacial do gás horária, (VEGH) de $4.870 \pm 195\text{ h}^{-1}$. A partir da alimentação da mistura de síntese, passamos também a analisar a produção da amônia. Esta última etapa exibiu uma ativação do catalisador, uma vez que correspondeu a uma elevação da conversão após a etapa da redução com hidrogênio. Terminados os ensaios destas condições, novas condições operacionais eram ajustadas e assim por diante.

O planejamento desses ensaios foi conforme apresentamos anteriormente (3). Resumidamente, fixamos os seguintes parâmetros:

- . Diâmetro das partículas = $1,00\text{--}1,41\text{ mm}$;
- . Massa de catalisador $\approx 3,8\text{ g}$;
- . Relação molar H_2/N_2 da alimentação = 2,32;
- . Pressão no reator $31,9 \pm 0,9\text{ kgf/cm}^2$, manométrico ($3128,3 \pm 88,3\text{ kPa}$, man.);
- . Geometria e dimensões do reator.

Variáveis ensaiadas para os catalisadores da Tabela 1 e comercial:

- . Temperatura do reator (t_R);
- . Velocidade espacial dos gases horária, na alimentação (VEGH), sendo os volumes dos gases expressos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Determinamos o teor de amônia nos gases após o reator por absorção em solução conhecida de ácido sulfúrico e titulamos o ácido excedente com hidróxido de sódio 0,1N. As medidas dos fluxos de alimentação e dos gases após absorção com o fluxímetro de bolha permitiu quantificar a amônia e efetuar o balanço material no reator, uma vez que a amônia ficava retida na solução ácida.

3. RESULTADOS

Os resultados da caracterização dos catalisadores estão na tabela 2 e, dos testes em micro-reator, estão na tabela 3 e figuras 3, 4, 5 e 6.

Tabela 2 - Caracterização dos catalisadores

Catalisador (código)	Óxidos predominantes (Dif. raios X)	Área específica BET (m^2/g)	Distribuição de volume de poros (%)
WI-001-2R	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO	(1) 0,38	(3) 70,97
		(2) 4,81	(4) 15,05 (5) 13,98
WI-001-2W	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO	(1) 0,43	(3) 63,72
		(2) 3,25	(4) 12,39 (5) 23,89
WI-001-2S	Fe_3O_4 e FeO	(1) 0,64	(3) 68,75
		(2) -	(4) 13,12 (5) 18,13
Catalisador comercial	Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 e Fe	(1) 9,39	(3) 17,39 (4) 60,87 (5) 21,74
NOTAS:			
(1) Óxidos originais		(3) raios de 37 a 99 \AA	
(2) Reduzido a 250°C , 2h- H_2		(4) raios de 100 a 536 \AA	
		(5) raios de 537 a 75.000 \AA	

A tabela 3 é típica de cada catalisador testado. Como se vê, apresenta os resultados da amônia convertida em função das variáveis operacionais para o catalisador comercial (padrão). A partir dela elaboramos a figura 3.

Para cada ensaio em micro-reator, realizamos um balanço material, a fim de confirmar a inexistência de vazamentos e outras fontes de erro. Todos os balanços materiais fecharam dentro de um desvio de $\pm 5\%$.

Tabela 3 - Avaliação em micro-reator do catalisador comercial (padrão).

Condições mantidas constantes:

- . Pressão no reator: $3128,3 \pm 88,3$ kPa, man. ($31,9 \pm 0,9$ kgf/cm² man.)
- . Volume do leito catalítico: 2,06 cm³
- . Relação molar H₂/N₂ do gás para a síntese: 2,32

Variáveis operacionais:

- . Temperatura do reator (t_R): 400 a 500°C
- . Velocidade espacial horária dos gases na alimentação do reator, (VEGH): 1.600 a 9.400 h⁻¹, [cm³ de gás CNTP/ (h x cm³ catalisador)]

ENSAIO	t_R (°C)	VEGH (h ⁻¹)	AMÔNIA CONVERTIDA	
			\bar{Y} (% vol)	\bar{N} (mmol/h)
A-04	400	3.392	3,21	15,43
A-07		5.041	2,54	11,10
A-08		1.715	3,27	4,92
A-17		8.199	1,41	10,36
A-05	450	4.950	4,66	19,87
A-09		1.681	6,37	6,83
A-10		1.757	5,35	8,61
A-11		4.958	4,84	21,41
A-14		1.613	5,13	7,40
A-15		1.691	5,24	7,40
A-16		9.374	3,95	32,57
A-01	500	2.951	3,21	8,60
A-02		1.859	3,06	5,04
A-03		8.865	3,00	24,54
A-06		5.015	2,83	12,80

\bar{Y} = porcentagem de amônia média no gás que sai do reator.

\bar{N} = fluxo molar médio de amônia convertida.

As figuras 4,5 e 6, como se pode observar, referem-se aos catalisadores que preparamos.

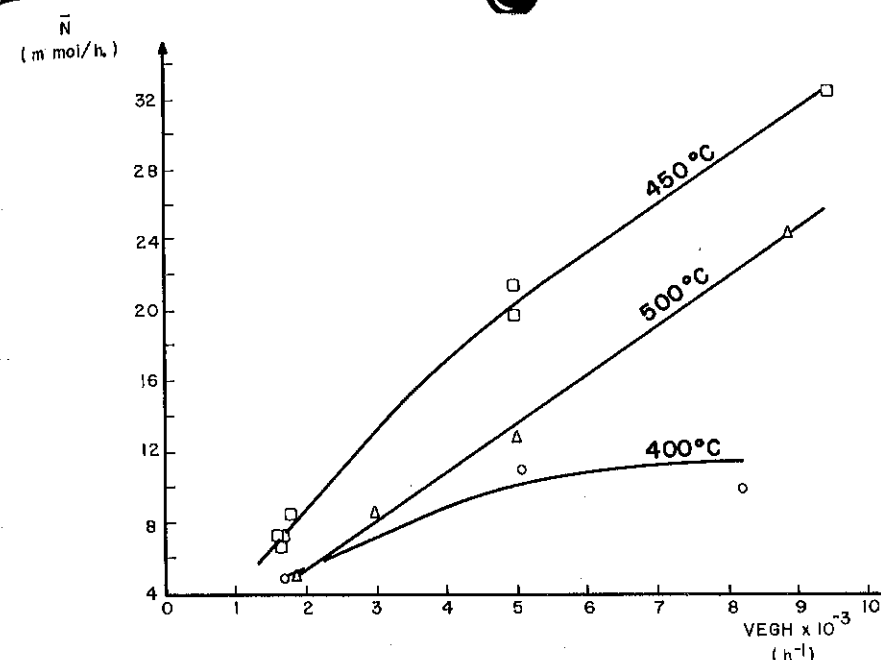


Figura 3 - Efeito da velocidade espacial no fluxo molar de amônia convertida. Catalisador Comercial Padrão.
 $P_R = 31,9 \pm 0,9$ kgf/cm² man. ($3128,3 \pm 88,3$ kPa, man.)

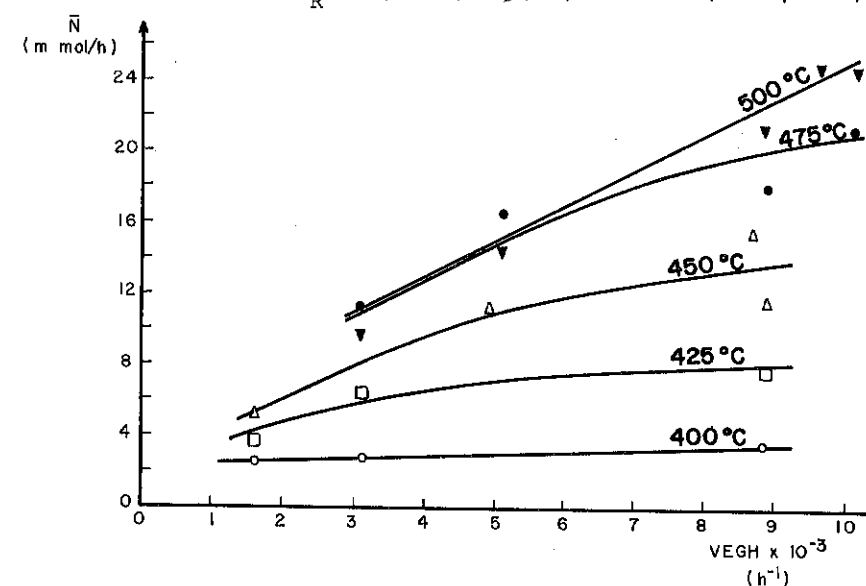


Figura 4 - Efeito da velocidade espacial no fluxo molar de amônia convertida. Catalisador Preparado WI-001-2R
 $P_R = 31,9 \pm 0,9$ kgf/cm² man. ($3128,3 \pm 88,3$ kPa, man.)

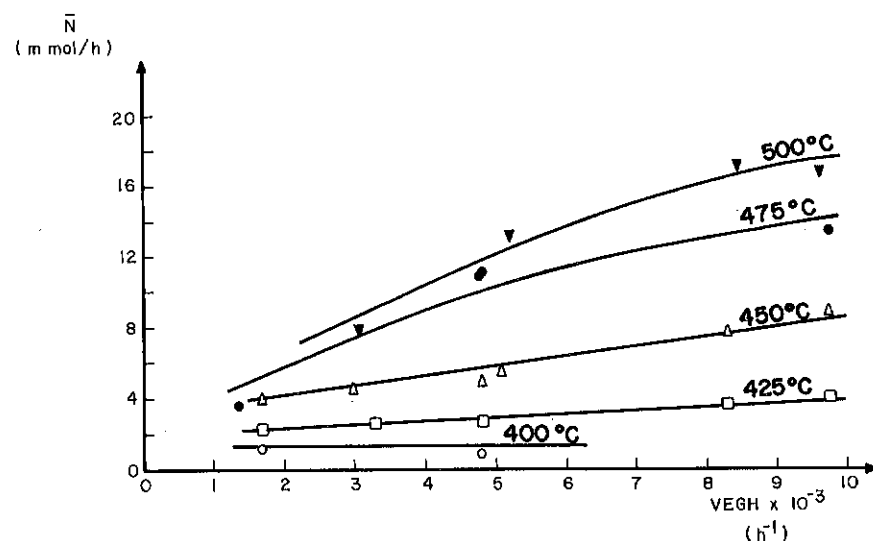


Figura 5 - Efeito da velocidade espacial no fluxo de amônia convertida. Catalisador Preparado WI-001-2W
 $P_R = 31,9 \pm 0,9 \text{ kgf/cm}^2 \text{ man. (3128,3} \pm 88,3 \text{ kPa, man.)}$

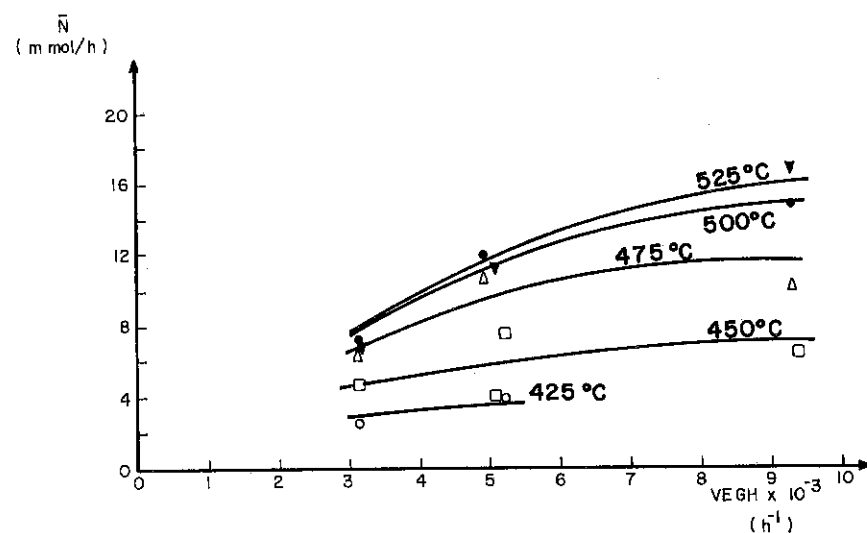


Figura 6 - Efeito da velocidade espacial no fluxo molar de amônia convertida. Catalisador Preparado WI-001-2S
 $P_R = 31,9 \pm 0,9 \text{ kgf/cm}^2 \text{ man. (3128,3} \pm 88,3 \text{ kPa, man.)}$

Na Figura 7 encontramos os resultados obtidos do período de ativação realizada no próprio reator em operação, desde o início da entrada do gás para a síntese (H_2/N_2) até a estabilidade operacional, em regime permanente e nas condições iniciais padrão de operação (ver 2.3).

4. DISCUSSÃO

4.1. Catalisadores preparados e a capacidade de produção de amônia.

Todos os catalisadores preparados tiveram praticamente a mesma composição elementar em termos de metais, por serem provenientes de uma única operação de composição da pasta crua, conforme descrito em 2.1.

Assim, após a operação de oxidação em forno a altas temperaturas, da ordem de 1.000°C ou pouco acima, as substâncias componentes eram os óxidos de ferro (Fe_3O_4 = magnetita, Fe_2O_3 = hematita, FeO = wustita, e Fe_2O_3 = maghemita) e óxido de potássio, alumínio, cálcio, magnésio e silício que constituem os promotores do catalisador. Esses promotores, em pequenas quantidade participam da composição do edifício cristalino de óxido de ferro e ferro metálico e promovem a estabilidade da estrutura, aumento da área específica, de sítios ativos, entre outras funções e também da cinética da reação de síntese como resultado final.

A tabela 1 encerra o que poderíamos designar por catalisadores da série WI-001-2, isto é, mesma composição química (mesma pasta crua), mesma curva de elevação de temperatura inicial, mesma atmosfera inerte na elevação da temperatura, etc. Diferem apenas nas temperaturas do período de oxidação. Algumas propriedades catalíticas medidas estão na tabela 2, onde podemos observar que os constituintes principais são os mesmos. Os óxidos promotores foram identificados em análises químicas não apresentadas. A área específica do catalisador comercial é elevada relativamente, e indica que este foi pré-reduzido pelos fabricantes. A distribuição do volume de poros também mostra aspecto singular.

É interessante observar que esse conjunto de informações não assegura de modo efetivo nenhuma eficiência desses catalisadores. A área específica, cuja elevação de valores neste trabalho acompanha maiores valores da conversão, pode, conforme Nielsen (4), afastar bastante dessa correlação. Assim, essa caracterização da tabela 2 pode apenas apontar tendências mas não garante resultados. É necessário um estudo mais profundo da estrutura para respostas seguras.

Ao contrário dessa, a tabela 3 e as figuras 3 a 6 apresentam uma atividade inicial dos catalisadores preparados, quer através da porcen-

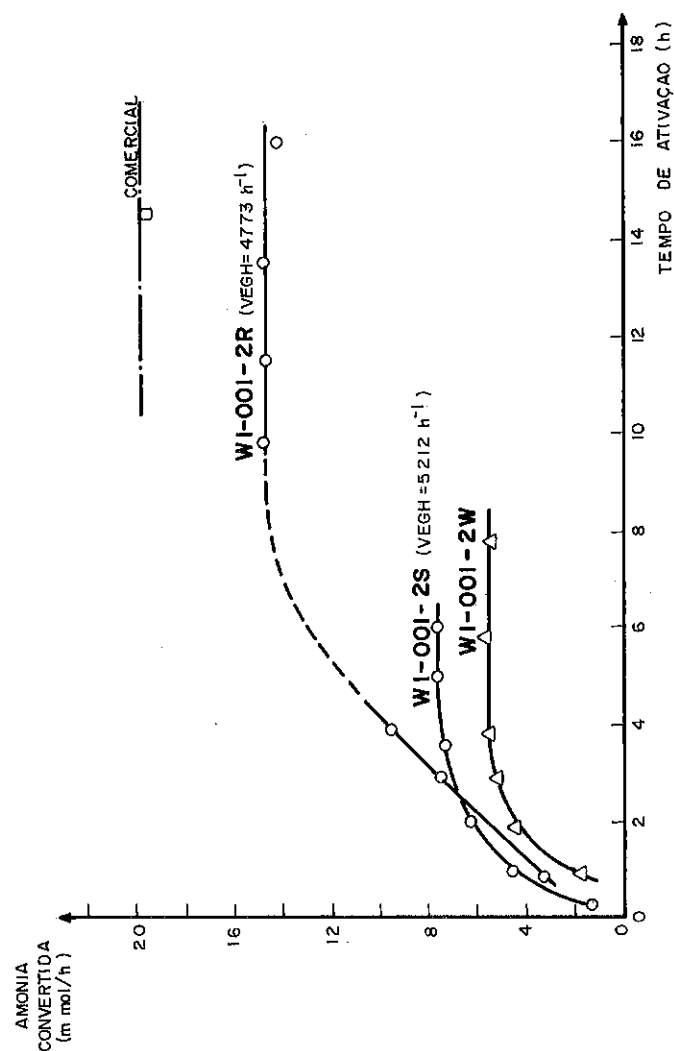


Figura 7 - Ativação do catalisador preparado WI-001-2R (após a redução)
Condições: $t_R = 450^\circ\text{C}$; $P_R = 31,9 \pm 0,9 \text{ kgf/cm}^2 \text{ man.}$;
($3128,3 \pm 88,3 \text{ kPa, man.}$);
VEGH = 4.870 h^{-1} ($\pm 4,4\%$)

tagem de amônia (\bar{V} , % vol) no gás que deixa o reator, quer através do fluxo molar médio de amônia (\bar{N} mmol/h) saído de aproximadamente uma mesma massa de catalisador alojada no leito catalítico, nas diversas corridas e para todos os catalisadores que ensaiamos nesse micro-reator. Só para o catalisador WI-001-2W temos uma exceção, isto é, sua massa é 10% menor que nos demais casos. Corrigindo para + 10% os fluxos molares médios, praticamente não encontramos alterações relativas no confronto deste contra os outros catalisadores ensaiados.

Pelas Figuras 3 a 6, vemos também o efeito da temperatura entre 400 e 500°C e da velocidade espacial de gás horária na alimentação (VEGH), entre 1.500 e 10.000 cm^3 de gás CNTP/(h x cm^3 de catalisador).

Sendo a reação de síntese exotérmica, a elevação de temperatura dentro do reator é um deslocamento espontâneo durante a operação. Nos reatores industriais existem tubos com os jatos de resfriamento para baixar as temperaturas que se elevariam mantendo-as em níveis desejados, de acordo com o catalisador e as demais condições de operação.

Dentro das nossas condições experimentais, uma rápida análise nas figuras 4, 5 e 6 nos dá o catalisador WI-001-2R como o escolhido entre os três preparados e testados em micro-reator. É o catalisador que apresenta maior capacidade de produção em termos de S.T.Y. ("Space-Time-Yield") ou gramas de amônia/(litro de catalisador x horas) que corresponde aos \bar{N} mmol/h relatado.

Fazendo a mesma análise entre este e o catalisador comercial, a 450°C , o comercial o supera em 25%, porém, na temperatura de 500°C há uma identidade das capacidades de produção. Para temperaturas acima de 500°C o WI-001-2R exibe a tendência de elevar sua capacidade de produção e, como a temperatura dentro do reator não é demais problemática, os objetivos deste trabalho parecem ter sido atingidos, como conversão inicial.

É interessante ainda observar que, segundo Nielsen (5), a capacidade de produção de um catalisador em termos de S.T.Y. aumenta com a elevação da velocidade espacial. Nos convertedores de laboratório, utilizando uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, esse efeito é pronunciado, mas para muito mais baixas velocidades espaciais ocorre uma superposição dos efeitos retro-difusivos que podem obscurecer estes resultados. Deste modo, as velocidades espaciais para operações industriais estão na faixa de 10.000 a 50.000 h^{-1} . Só não são mais elevadas por encontrar restrições devido a perdas de cargas elevadas através do leito catalítico o que aumentaria a demanda de energia.

Em nosso caso, convém ponderar que abaixo da $VEGH = 5.000 \text{ h}^{-1}$ pode estar ocorrendo a influência dos efeitos retro-difusivos mas, por outro lado, observa-se que, para $t_R = 500^\circ\text{C}$ (ver figura 4), os resultados da capacidade de produção \bar{N} elevam-se linearmente para velocidades espaciais acima de 10.000 h^{-1} (onde inicia a faixa industrial).

4.2. Seletividade

A Seletividade de um catalisador para um dado produto pode ser quantitativamente definida como a relação entre a quantidade do produto em análise e a soma das quantidades de todos os produtos da conversão.

É uma propriedade crítica para a grande maioria dos catalisadores. Para a síntese da amônia, o catalisador não apresenta este problema, uma vez que a hidrazina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) que poderia concorrer no processo é bastante instável, resultando uma seletividade praticamente 100%.

4.3. Vida do Catalisador

Por inúmeras razões, inclusive operacionais, a vida do catalisador deve ser a maior possível. Para os catalisadores comerciais de síntese de amônia é reclamado 10 anos até que não seja mais possível sua utilização. Os testes de vida que serão realizados, escapam porém ao escopo deste trabalho.

4.4. Considerações sobre a redução e ativação dos catalisadores preparados

A redução dos catalisadores de óxidos de ferro é uma das mais difíceis quando comparada à de outros catalisadores metálicos para outros fins.

Os catalisadores de amônia comerciais são reduzidos sob corrente de hidrogênio em fornos onde foram preparados e a seguir são recobertos com uma película apassivadora.

Em nossas ativações aplicamos indistintamente o mesmo processo de redução tanto ao catalisador comercial quanto aos óxidos que preparamos.

Nielsen (5) propõe um tempo de redução superior a 80 horas e que depende do catalisador.

Deste modo, devemos aplicar mais tempo investigando o período de redução, podendo melhorar até a conversão daqueles menos promissores. Um estudo de custos simplista poderá levar-nos à conclusões mais elaboradas.

Após o período de 24 horas de redução com corrente de hidrogênio, ao introduzir o gás de síntese e entrar em regime de condições de operação, observamos obter durante um período razoável a elevação da capacidade de

produção de amônia com o tempo de operação. Este fato levou-nos ao estudo sistematizado que se vê na Figura 7.

Confrontando os níveis atingidos por cada catalisador, na Figura 7, verificamos que esses níveis identificam as capacidades de produção de amônia correspondentes às Figuras 4, 5 e 6 de cada catalisador preparado.

Temos assim um método rápido para um teste preliminar de catalisadores de amônia em micro-reator, após a ativação.

5. CONCLUSÕES

. O processo de avaliação dos catalisadores de amônia em micro-reator operou satisfatoriamente. (Balanços materiais dentro da faixa de $\pm 5\%$).

. A análise química da amônia produzida mostrou-se precisa.

. A curva de ativação do catalisador de amônia com a mistura de síntese no micro-reator consiste num método rápido para uma avaliação preliminar.

. As faixas de temperatura de oxidação do catalisador com ferro mais promotores para síntese de amônia, seguindo a metodologia da preparação de catalisadores do tipo de WI-001-2, devem ser iguais ou mais elevados que estas experimentadas.

. Seguindo a metodologia relatada preparamos o catalisador WI-001-2R cujos resultados, dentro do âmbito das experiências realizadas, aproxima-se do catalisador padrão comercial de boa qualidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GOMES, Walter Antonio et alii. Produção catalítica de amônia com baixo consumo energético objetivando a obtenção de fertilizantes. São Paulo, IPT, 1983. 67p. (Primeiro Relatório parcial, 19079).
- (2) LARSON, A.T. et alii. Contributions to study of ammonia catalysts-I. Chemical and Metallurgical Engineering 26 (11): 493 - 497, 1922.
- (3) GOMES, Walter Antonio et alii. Produção catalítica de amônia com baixo consumo energético objetivando a obtenção de fertilizantes. São Paulo, IPT, 1983. 76p. (Segundo Relatório parcial, 1959).
- (4) NIELSEN, Anders. Latest development in ammonia synthesis. Advances in Catalysis, 5: 1-37, 1952.
- (5) NIELSEN, Anders. An investigation on promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia. 3 ed. Jul. Gyellerups Forlag. 1968, 234p.

SOBRE A ANÁLISE CINÉTICA DA SÍNTESE DA AMÔNIA

Maria Teresa M. Rodrigues¹
Mário de Jesus Mendes²

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a análise cinética da equação clássica de Temkin-Pyzhev, utilizando os dados cinéticos de Nielsen. São evidenciados os vários problemas encontrados nesta análise, quando os dados utilizados são de qualidade duvidosa.

ABSTRACT:

The kinetics analysis of the classic Temkin-Pyzhev rate equation is presented in this work, using kinetic data of Nielsen. Several problems found in his analysis were shown when the data were doubtful.

1. INTRODUÇÃO

A reação de síntese catalítica da amônia é ainda objeto de estudo por parte de diversos autores (1,2). Apesar do mecanismo desta reação ser considerado como bem estabelecido restam ainda dúvidas acerca da natureza da etapa ou etapas determinantes, e da natureza das espécies dominantes à superfície.

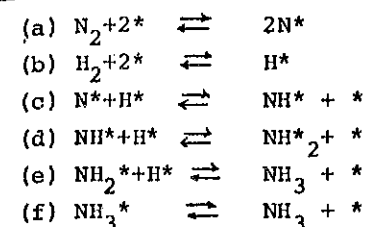
Aliada às evidências experimentais que sustentam diferentes hipóteses acerca do mecanismo de síntese da amônia, a análise cinética constitui uma ferramenta auxiliar valiosa na discriminação dos modelos cinéticos rivais, e na concomitante identificação dos parâmetros cinéticos das equações da taxa derivadas desses modelos.

2. MECANISMO DA REAÇÃO DE SÍNTESE DA AMÔNIA

O mecanismo da reação de síntese catalítica da amônia em catalisadores de ferro promovido pode ser traduzido pelo seguinte conjunto de reações elementares (3):

1 - Mestre em Engenharia Química, Professor Assistente, UNICAMP/DEQ

2 - Doutor em Engenharia Química, Professor Titular, UNICAMP/DEQ



A partir de um mecanismo deste tipo é possível derivar a maioria das equações da taxa para a reação propostas na literatura, dependendo das hipóteses feitas acerca da natureza da etapa determinante à superfície do catalisador, bem como da natureza da superfície.

A primeira equação da taxa proposta com sucesso para a reação de síntese da amônia foi a conhecida equação de Temkin-Pyzhev (4):

$$r = k f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{N_2}^2} \right)^{\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}} \right], \quad (1)$$

onde K_e é a constante de equilíbrio para a reação de síntese da amônia e α um parâmetro, que segundo os autores seria igual a 0,5.

A equação (1) pode ser derivada a partir do mecanismo (a-f) através da admissão das seguintes hipóteses (5):

- A etapa determinante da reação é a adsorção do nitrogênio atômico;
- A espécie dominante à superfície é o nitrogênio atômico;
- Os calores de adsorção e desorção do nitrogênio variam linearmente com o grau de cobertura da superfície.

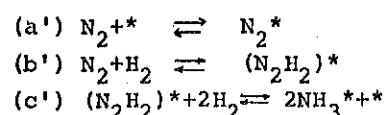
Estudos relativos à influência dos promotores na síntese da amônia abriram novas perspectivas mecanicistas para esta reação. Ozaki (6) propôs que a cobertura da superfície consiste principalmente da espécie NH adsorvida. Esta hipótese conduz à uma equação da taxa da forma (5):

$$r = k f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}}{f_{NH_3}} \right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}} \right]. \quad (2)$$

A equação (2) difere da equação (1), formalmente, apenas na ordem em relação ao hidrogênio.

Temkin (7,8) observou que a equação (1) sofre de uma limitação básica, na medida em que, quando a pressão parcial (ou fugacidade) da amônia é nula, ela conduz a uma taxa de reação infinita. Além disto, ele observou também que a equação (1) é de aplicação restrita à região de médios graus de cobertura da superfície, o que equivale a admitir que a reação se processa em condições próximas do equilíbrio. Ele sugeriu então que, com o decréscimo da pressão parcial de amônia, a reação (a) não seria a única etapa determinante do mecanismo da reação de síntese da amônia.

A fim de chegar a uma equação da taxa que permita incorporar estas observações, Temkin propôs o seguinte mecanismo de natureza associativa:



Para um mecanismo deste tipo, e adotando-se as seguintes hipóteses:

-As etapas (a') e (b') são determinantes, e a reação (c') está em equilíbrio;

-A principal espécie adsorvida à superfície é o nitrogênio molecular;

-As energias de ativação de adsorção e desorção do nitrogênio variam linearmente com o grau de cobertura da superfície, enquanto as energias de ativação de adsorção e desorção do radical N_2H_2 independem do grau de cobertura da superfície, é se conduzido à seguinte equação da taxa (5):

$$r = \frac{k f_{N_2}^{(1-\alpha)} [1 - f_{NH_3}^2 / (K_e f_{N_2} f_{H_2}^3)]}{\left[\frac{k_1}{f_{H_2}} + \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}} \right]^\alpha \left[1 + \frac{k_1}{f_{H_2}} \right]^{(1-\alpha)}} \quad (3)$$

onde K_e é ainda a constante de equilíbrio para a reação de síntese.

O caso em que há mais de uma etapa determinante é de análise praticamente impossível para os mecanismos em que o hidrogênio e o nitrogênio são adsorvidos na forma atômica (mecanismos dissociativos), pois tais etapas não são lineares. Por outro lado, algumas restrições devem ser observadas para o mecanismo (a'-c'), a saber:

-Vários estudos (9,10,11) reúnem evidências de que nas condições de síntese, o hidrogênio é adsorvido em catalisadores de ferro, sendo portanto pouco provável a reação do nitrogênio adsorvido com o hidrogênio gasoso;

-Embora não sejam conclusivos, vários estudos apontam que a adsorção do nitrogênio ocorre no estado atômico (12).

As equações (1 a 3) são as equações mais frequentemente citadas na literatura e portanto foram escolhidas como candidatas para serem submetidas a uma análise cinética da reação de síntese da amônia.

3. ANÁLISE CINÉTICA DA REAÇÃO DE SÍNTESE DA AMÔNIA

A análise cinética está intimamente relacionada não só com o tipo de reator empregado na coleta de dados, mas também com o desempenho deste nas condições de operação, o qual se reflete na qualidade dos dados cinéticos coletados.

Para a classe de reações catalíticas heterogêneas, na qual se enquadra a síntese da amônia, um dos tipos de microreator mais utilizado para a coleta de dados cinéticos é o reator tubular sem reciclo. Normalmente, para que possam ser utilizados modelos matemáticos simplificados para descrever o funcionamento de um microreator tubular procura-se projetá-lo e operá-lo em condições tais que sejam preservadas as hipóteses que estão na base do modelo pseudo-homogêneo de escoamento pistão (13).

Na prática é desejável, embora não imprescindível, que a análise de dados cinéticos seja feita com base em dados coletados em um reator em regime isotérmico, já que a maioria dos parâmetros cinéticos apresentam algum tipo de dependência funcional com a temperatura. Esta metodologia de coleta de dados simplifica e agiliza a estimação desses parâmetros (5).

Os dados cinéticos de síntese da amônia que serão analisados no presente trabalho foram coletados por Nielsen (14) em três diferentes tipos de microreatores tubulares, cujas características básicas são apresentadas na Tabela (1). Foi utilizado um catalisador triplamente promovido $Al_2O_3-K_2O-CaO$, reduzido e estabilizado em uma unidade industrial.

Tabela 1 - Características básicas dos microreatores (14)

Reator	Volume de Catalisador (cm ³)	Comprimento do leito (cm)	Tamanho das partículas (mm)
"A"	5,0	3	0,5 - 1,2
"B"	2,5	13	0,3 - 1,7
"C"	2,5	4,6	0,3 - 0,8

Os microreatores "A", "B" e "C" (Tabela 1) serão tratados segundo o modelo pseudo-homogêneo com escoamento pistão em regime isotérmico. Nestas condições, o balanço de massa para o reator toma a forma familiar:

$$\frac{df_A}{d\left(\frac{W}{F_{AO}}\right)} = -r_A(f_A, P, T, k) \quad (4)$$

Para que a análise cinética seja significativa é necessário, como já disse, que o modelo de reator adotado seja aplicável aos dados em estudo e portanto algumas condições restritivas ao funcionamento do reator devem ser observadas, em particular a ausência de limitações à transferência de massa e calor intra e interface, e a inexistência de perfis axial e radial de temperatura (15). Além disso, alguns critérios práticos para a garantia do escoamento pistão devem ser também observados (16).

No entanto, como se verá a seguir, os dados cinéticos de Nielsen, utilizados tradicionalmente para a discriminação de modelos cinéticos rivais e estimação de parâmetros na reação de síntese da amônia, são afetados de desvios severos com relação às hipóteses do modelo adotado, que comprometem o resultado final da análise cinética.

3.1. Análise do desempenho dos reatores experimentais

Para uma reação como a da síntese da amônia, exotérmica e acompanhada de uma redução do número de moles, para uma mesma composição de alimentação e a pressão constante, as taxas iniciais devem aumentar com a temperatura, enquanto que as frações molares de amônia no equilíbrio devem diminuir. De uma maneira geral as curvas de fração molar de amônia à saída do reator (x_3) em função do tempo espacial (ξ^*) para os três microreatores são consistentes com estas regras básicas, como mostra, para o microreator "A", a Figura 1, onde são apresentadas igualmente as frações molares da amônia no equilíbrio, nas condições operatórias vigentes. Contudo a análise das curvas apresentadas nesta Figura mostra que muito provavelmente a extrapolação de tais curvas para valores mais elevados de ξ^* não permitirá alcançar os valores de equilíbrio.

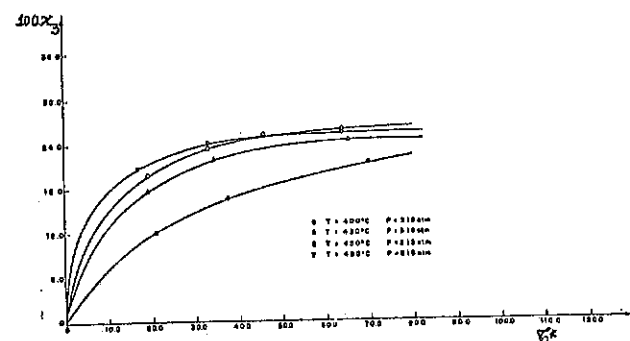


Figura 1 - Curvas experimentais $x_3 \times \xi^*$ (microreator "A")

Esta observação é confirmada pela análise da Figura 2, onde são comparados os valores x_3 em função do tempo espacial para os microreatores "A", "B", "C" para a mesma temperatura e pressões análogas. Esta aparente anomalia do comportamento do microreator "A" foi observada pelo próprio Nielsen que a atribuiu à existência de um fenômeno de "back diffusin" (dispersão axial), devido ao baixo valor da relação comprimento do reator (L)/raio da partícula (d_p). Para os microreatores "B" e "C" esta relação é elevada

- $L/d_p > 100$ - o que em princípio garante a validade da hipótese do escoamento pistão.

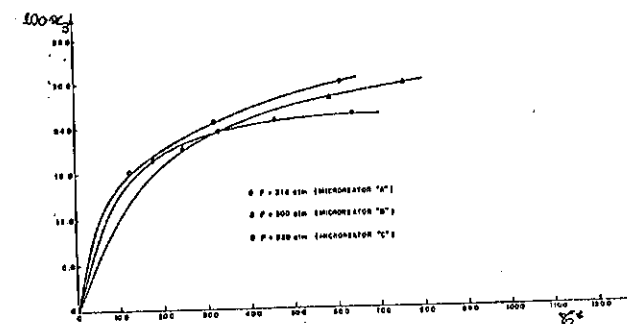


Figura 2 - Comparação das curvas $x_3 \times \xi^*$ (microreatores "A", "B" e "C")

O uso do modelo pseudo-homogêneo de escoamento pistão para um microreator tubular pressupõe, como se viu, a inexistência de fenômenos significativos de dispersão mássica e térmica (axial e radial), bem como a ausência de limitações à transferência de massa e calor e interface. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados respectivamente o perfil de concentração de amônia para uma condição operatória típica do microreator "C" e a diferença de temperatura no filme adjacente à partícula para uma condição operatória típica do microreator "B". Estes resultados mostram que estes dados experimentais não satisfazem as restrições apontadas.

Tabela 2 - Perfil axial de concentração de amônia (microreator "C")

Posição no leito (mm)	Porcentagem molar da amônia		
	Seio do fluido	Superfície da partícula	Centro da partícula
0	2,00	2,50	3,58
5,5	9,69	9,75	9,90
23	16,93	16,95	17,00

Tabela 3 - Diferença de temperatura no filme

Posição no leito	Temperatura (°C)	
	Gás	Superfície da partícula
Entrada	450	470,0
Saída	450	450,4

Um outro aspecto bastante importante para a análise cinética diz respeito à isothermicidade do leito do reator, Nielsen ressaltou que para cerca de metade dos dados experimentais obtidos as diferenças de temperatura no leito do reator eram inferiores a 5°C, mas em alguns casos eram observadas diferenças de temperatura de até 18°C. Infelizmente o autor não especifica quais os dados afetados por tais diferenças de temperatura.

As observações anteriores evidenciam a possibilidade de que os dados cinéticos apresentados por Nielsen para a síntese da amônia sofram restrições na sua qualidade. Esta possibilidade é fortalecida pelas dificuldades observadas na análise cinética com base em tais dados.

3.2 Metodologia da análise cinética dos dados experimentais

Para os dados experimentais de Nielsen, a equação diferencial de balanço de massa do reator de síntese da amônia toma a forma:

$$\frac{dx_3}{d\tau} = F_0 (1+x_3)^2 r(x_3, P, T, \vec{k}), \quad (5)$$

$$\text{sujeita à condição inicial: } x_3 = x_3^0; \tau^* = 0. \quad (5a)$$

A estimação dos parâmetros e a discriminação de modelos cinéticos rivais, a partir de dados coletados em reatores integrais, podem ser realizadas utilizando-se métodos diferenciais ou integrais de análise cinética (5).

Em princípio, a estimação de parâmetros deve, sempre que possível, ser baseada na variável dependente dos testes cinéticos, isto porque é em geral a variável afetada de maior erro experimental, e também porque os critérios de estimação pressupõem a hipótese de distribuição normal dos erros experimentais, a qual, em geral é preservada pelos dados cinéticos.

Usando como critério para a otimização dos parâmetros cinéticos a soma dos quadrados dos desvios em x_3 , a função objetivo será:

$$\phi(\vec{k}) = \sum_{i=1}^n (x_{3,i} - \hat{x}_{3,i})^2 = \text{Min}. \quad (6)$$

A utilização deste critério pressupõe a integração da equação diferencial de balanço de massa (5). No entanto esta equação, substituídas a expressão das equações da taxa em estudo, não pode ser integrada analiticamente. Por isso recorreu-se a um método de análise integral já apresentado anteriormente (17).

A escolha do modelo da reação química, antes da coleta de dados cinéticos, fornece informações importantes para o planejamento de experiências, tais como o número de experiências que devem ser realizadas para permitir

a estimação de parâmetros com suficiente precisão. Além disso, é muito frequente os parâmetros da equação da taxa apresentarem uma dependência funcional com a temperatura, sendo por isso prática comum coletar os dados (conversão em função do tempo espacial) mantidas as demais condições operatórias constantes em particular a temperatura.

Grande parte dos dados cinéticos de Nielsen referentes ao microreator "B" foram coletados sem observação desta regra. No entanto, em vista dos acentuados gradientes de temperatura existentes no leito de catalisador, pode-se, sem grande erro, agrupar numa mesma temperatura aqueles dados experimentais que diferem de $\pm 1^\circ\text{C}$ (5).

Assim a análise cinética foi conduzida por dois caminhos diferentes: um chamado de análise cinética não isotérmica, onde são utilizados simultaneamente todos os dados experimentais referentes aos microreatores "A", "B" e "C", e o outro, chamado de análise cinética isotérmica, em que a estimação de parâmetros é baseada em grupos de dados a temperatura constante.

A equação de Temkin-Pyzhev foi escolhida como primeira candidata a ser submetida à análise cinética, devido à sua grande difusão na literatura. Foi dada maior ênfase à análise cinética baseada nos dados experimentais coletados com o microreator "B", pois, de acordo com Nielsen, este reator foi projetado de forma a minimizar os efeitos de dispersão mássica e térmica.

3.3. Análise não isotérmica baseada na equação de Temkin-Pyzhev

Em trabalhos anteriores (5,18) já foi mostrado que a constante aparente da taxa, k , que figura na equação (1) é uma função complexa da temperatura e do parâmetro

$$k = k_1^{(0)} \exp \left[- \frac{E_{\text{ads}}^0 + Q_{\text{ads}}^0}{RT} \right] \frac{2RT}{a} \frac{(1-2\alpha)}{\sin(2\alpha)} \left(\frac{K_e}{K_{\text{ad}}^{(0)}} \right)^\alpha. \quad (7)$$

Dada a impossibilidade de se estimar simultaneamente todos os parâmetros que figuram em (7), esta equação foi usada na forma simplificada,

$$k = AT \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (8)$$

$$\text{com: } A = k_1^{(0)} \frac{2R}{a} \frac{(1-2\alpha)}{\sin(2\alpha)} \left(\frac{K_e}{K_{\text{ad}}^{(0)}} \right)^\alpha, \quad (9a)$$

$$E = E_{\text{ads}}^0 + \alpha Q_{\text{ads}}^0. \quad (9b)$$

A primeira dificuldade associada à estimação simultânea dos parâmetros

A, E e α , surgiu já na fase exploratória da região provável de mínimo da função objetivo (6), visto que se constatou que a estimação de parâmetros conduzia a um sistema de equações linearmente dependentes. Existem duas situações que podem gerar um tal problema. A primeira corresponde à existência de um efeito de correlação entre os parâmetros, o qual, para o caso em questão, pode ser estabelecido diretamente da análise das equações (9a) e (9b). Este efeito de correlação evidencia-se na estimação simultânea dos parâmetros A, E e α (5).

A outra situação corresponde a uma deficiente qualidade dos dados experimentais, ou seja, dados que não satisfazem às hipóteses básicas implícitas no método de análise.

Para se estabelecer qual das duas situações citadas prevalece nos casos dos dados experimentais de Nielsen reduziu-se a dimensão do problema de otimização, prefixando-se um dos parâmetros, e otimizando-se simultaneamente os dois parâmetros restantes. Todas as tentativas neste sentido falharam contudo, pois o problema citado anteriormente permaneceu inalterado.

A otimização de um único parâmetro deveria ser possível, já que os problemas de correlação entre os parâmetros tornam-se inexistentes. No entanto, para este caso na proximidade da região de mínimo a função (7) revelou-se extremamente insensível às variações do valor do parâmetro a estimar, não permitindo que o critério de interrupção do processo iterativo fosse adequadamente obedecido. Esta observação juntamente com as demais feitas anteriormente, parece confirmar a hipótese de que os dados experimentais utilizados não apresentam uma qualidade aceitável.

A dificuldade de estimação simultânea ou individual dos parâmetros da equação de Temkin-Pyzhev conduziu à utilização de uma metodologia alternativa de otimização por variação sistemática dos parâmetros, que consiste em construir passo a passo a função (6) mantendo-se constantes os valores de dois parâmetros (5). Esta técnica é bastante trabalhosa e demorada, e é praticamente inaplicável se o número de parâmetros é superior a três. Os valores ótimos dos parâmetros A, E e α assim obtidos para a equação de Temkin-Pyzhev são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores ótimos dos parâmetros A, E e α para a equação de Temkin-Pyzhev

Microreator	A	E	α
"B"	1,649	16,31	0,618
"A", "B", "C"	1,347	16,70	0,665

A aceitação de um conjunto ótimo de parâmetros está condicionado à validade das hipóteses inerentes ao modelo cinético em estudo. Neste sentido, a constante aparente da taxa, k, deve obedecer a uma dependência funcional com a temperatura na forma da equação (8). No entanto, como a otimização dos parâmetros não foi feita com base em grupos de dados a temperatura constante, a dependência funcional entre k e T proposta em (8), foi imposta ao modelo sendo, portanto necessariamente observada.

3.2. Análise isotérmica baseada na equação de Temkin-Pyzhev

No caso da análise isotérmica o número de parâmetros a estimar será reduzido a apenas dois, a saber B e α , sendo:

$$k = B.T, \quad (10)$$

$$\text{com } B = A \exp(-E/RT) \quad (11)$$

A análise cinética baseada em grupos de dados a temperatura constante apresenta duas grandes vantagens sobre a análise não isotérmica. A primeira consiste na redução do número de parâmetros a estimar. A segunda vantagem é que, em geral, a análise se torna mais significativa já que diversas hipóteses adotadas no modelo cinético serão testadas a posteriori. No caso em questão, deverá ser observado que o valor do parâmetro deve ser constante para todos os grupos de temperatura, e B deve apresentar uma dependência funcional com a temperatura governada pela equação de Arrhenius (11).

A utilização do método integral de análise de dados cinéticos do microreator "B" conduziu, neste caso, aos resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores ótimos de B e α (Análise isotérmica - Microreator "B")

T(°C)	P(atm)	$B_{\text{ót}} \times 10^6$	$\alpha_{\text{ót}}$
373	153	19,75	0,477
411	153	0,44	0,938
450	300	16,59	0,673
492	300	6,74	0,759

Embora não explicitada na dedução da equação de Temkin-Pyzhev, a hipótese da constância do parâmetro para um dado catalisador é usualmente empregada por diversos autores. A otimização simultânea de B e α leva, contudo, a valores variáveis de $\alpha_{\text{ót}}$, o que pode em princípio explicar o fato de os valores de $B_{\text{ót}}$ não satisfazerem uma equação do tipo Arrhenius. Por esta razão foi testada uma nova otimização da equação de Temkin-Pyzhev fi-

xando a priori o valor de α como sendo igual ao valor de α otimizado através da análise não isotérmica dos dados referentes ao microreator "B" ($\alpha = 0,618$). Na Tabela 6 são apresentados os valores de A e E assim otimizados e na Figura 3 é verificada a aplicabilidade da equação de Arrhenius.

Tabela 6 - Valores ótimos de A e E para $\alpha = 0,618$

	Microreator "A"	Microreator "B"	Microreator "C"
A	1,29	1,98	1,39
E	16,32	16,62	16,77

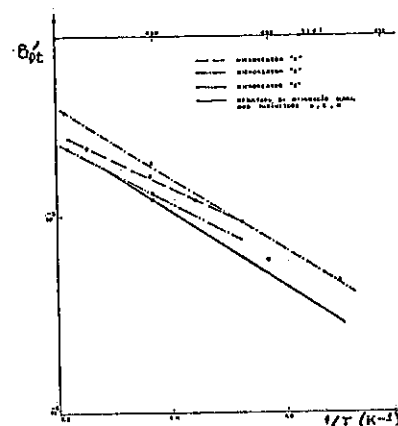


Figura 4 - Verificação da aplicabilidade da equação de Arrhenius ($\alpha = 0,618$)

Na otimização simultânea dos parâmetros cinéticos a equação (1) pelo método não isotérmico, foi igualmente constatado que a estimação dos parâmetros conduzia a um sistema de equações linearmente dependentes.

Para o caso da equação (3) a análise cinética não isotérmica pelo método de variação sistemática dos parâmetros mostrou-se inviável já que o número de parâmetros a estimar é igual a cinco.

A análise cinética isotérmica também não pode ser realizada já que o número de dados cinéticos por temperatura é em média três, igual ao número de parâmetros a estimar, impedindo estatisticamente que a análise cinética seja significativa. Com relação à equação (2), foi utilizada exatamente a mesma metodologia de estimação de parâmetros da equação de Temkin-Pyzhev. Na Figura 4 é apresentado uma comparação entre os resultados obtidos do ajuste das equações da taxa (1) e (2). De uma maneira geral a equação da

equação de Temkin-Pyzhev revelou-se no mínimo igual, se não superior à equação (2).

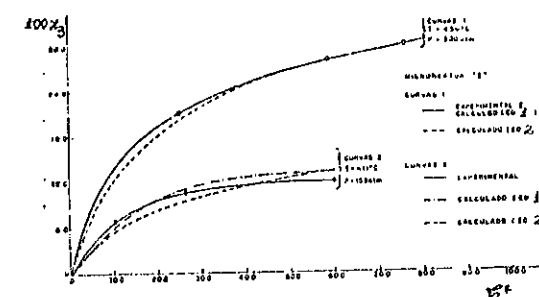


Figura 4 - Comparação entre os ajustes (eq. (1) e (2))

4. CONCLUSÃO

Deste estudo a que foram submetidas as equações da taxa (1) e (2), algumas conclusões podem ser extraídas:

-A qualidade do ajuste depende fortemente da operação do reator usado na coleta de dados cinéticos; de uma maneira geral o ajuste obtido no presente trabalho pode ser considerado como pouco satisfatório.

-Aqueles dados que na análise preliminar baseada em condições termodinâmicas (equilíbrio) e cinéticas foram considerados inadequados são aqueles que apresentam um ajuste de pior qualidade.

Estas conclusões, juntamente com o fato de falharem completamente todas as técnicas usuais de rompimento de correlações entre parâmetros cinéticos, em particular entre A e E, praticamente confirmam a hipótese da deficiência na qualidade dos dados cinéticos de Nielsen.

Pode-se concluir que, qualquer análise cinética e da síntese da amônia em particular, exige a disponibilidade de dados cinéticos de boa qualidade. Para tanto é necessário:

-Um cuidadoso planejamento prévio de experiências de forma a adequar o número de dados ao número de parâmetros a determinar, com um nível de qualidade estatística satisfatória;

-A construção e operação do reator em condições que garantam a ausência de limitações externas à transferência de calor e massa e de fenômenos de dispersão axial e radial (no caso particular de reatores tubulares);

-A operação do reator em regime isotérmico. Esta tem-se revelado como uma das condições mais difíceis de ser realizada sobretudo quando se trata de reação fortemente exotérmica como a da síntese da amônia. Para controlar

nar esta dificuldade pode-se recorrer ao uso de uma alimentação pré-con-
vertida (19,20) (reatores de reciclagem e/ou de mistura, ou dois reatores
em série), ou então fazer uma diluição do leito (20).

NOMENCLATURA:

- A = fator pré-exponencial aparente
E = energia de ativação aparente
 f_A = fração de conversão em relação a A
 F_{AO} = vazão molar de A nas CNTP
 f_i = fugacidade do componente i
 F_O = $(44,8 \times 10^{-3} \text{ cat}) / (1 + x_3^O)$
k = constante aparente da taxa.
r = taxa específica da reação de síntese da amônia
 r_A = taxa específica de desaparecimento do reagente A
T = temperatura
W = massa de catalisador
 x_3 = fração molar de amônia à saída do reator.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FRANKENBURG, W.G., In: Catalysis, New York, P.H. Emmett, Reinhold, 1955, V.3
- (2) OZAKI, A., Aika, K., In: Catalysis : Science and Technology, J.R. Anderson e M. Boudart, Springer, 1981, V.1
- (3) GRUNZE, M. et alii, Ammonia Decomposition on Single Crystal Metal Surfaces. In: 9º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Lisboa, 1984. Anais p. 468-477
- (4) TEMKIN, M.I., Pyzhev, V., Zh. Fiz Khim, 13: 851, 1939
- (5) RODRIGUES, M.T.M., Cinética da Síntese Catalítica da Amônia, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1984
- (6) OZAKI, A. et alii, Kinetics and Mechanism of the Ammonia Synthesis, Proc. Royal Soc., Rondon, A258 : 47-62, 1960
- (7) TEMKIN, M.I., In: Advances in Catalysis, 1979, p.173, V.28
- (8) TEMKIN, M.I. et alii, The Kinetics of the Synthesis of Ammonia under nonequilibrium Conditions, Kinetics and Catalysis, pp 565-573, 1963
- (9) SASTRI, M.V.C., Srikanth, H., Adsorption of Hydrogen at Elevated Pressure on a Promoted Iron Synthetic Ammonia Catalyst, Current Science, 19: 313, 1950
- (10) SASTRI, M.V.C., Srikanth, H., Mixed Adsorption of Hydrogen and Nitrogen at Elevated Pressures on a Promoted Iron Synthetic Ammonia Catalyst, Current Science, 20: 15, 1951

- (11) ERTL, G. et alii, The Influence of Potassium on the Adsorption of Hydrogen on Iron, Surface Science, 111: L711-L715, 1981
- (12) ERTL, G., Surface Science and Catalysis and Catalysis-Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis : The P.H. Emmett Award Adress, Catalysis Review-Science Engineering 21 (2): 201-223, 1980
- (13) FROMENT, G.F., Bischoff, K.B., Chemical Reactors Analysis and Design, New York; John Wiley & Sons, 1979
- (14) NIELSEN, A., An Investigation on Promoted Iron Catalyst for the Synthesis of Ammonia. Copenhagen, Gjellerups Forlag, 1968
- (15) FROMENT, G.F., American Institute of Chemical Engineering, 21:1041, 1975
- (16) MEARS, D.E., Journal of Catalysis, 20:127, 1971
- (17) MENDES, M.J., Rodrigues, M.T.M., 1º Seminário de Catálise, Rio de Janeiro, IBP, Junho de 1981
- (18) RODRIGUES, M.T.M., Mendes, M.J., Síntese Catalítica da Amônia: A equação de Temkin-Pyzhev, apresentado no V Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre, julho de 1982
- (19) Doraiswamy, L.K., Tajbl, D.G. Laboratory Catalytic Reactors, Cat., Rev - Sci. Eng. 10: 177, 1974
- (20) BRIDGER, G.W. et alii, Ammonia Synthesis Catalysts, In: Catalyst Handbook, London, Wolfe Scientific Books, 1970.

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL A ÉTER ETÍLICO EM CATALISADORES DE ALUMINA

Antonio José Gomez Cobo¹
Mário de Jesus Mendes²

RESUMO

Alguns aspectos termodinâmicos das reações de desidratação do etanol a etileno e a éter etílico são discutidos. A partir de uma revisão da estrutura da alumina como catalisador, são apresentadas e analisadas as diversas versões propostas para os mecanismos das duas reações de desidratação do etanol, assim como os problemas que ainda se apresentam em aberto no que respeita à natureza dos intermediários das reações. Destas considerações é extraída uma proposta de mecanismo e deduzida a respectiva equação da taxa para a desidratação do etanol a éter etílico em catalisadores de alumina. Com base em resultados experimentais de conversão, obtidos em reator tubular integral, é feita uma discriminação dos diferentes mecanismos da desidratação a éter etílico.

ABSTRACT

Some thermodynamic aspects about ethanol dehydration reactions to ethylene and diethyl ether are discussed. From a review of alumina structure as catalyst, the various proposal for the mechanism of the two ethanol dehydration reactions are showed and analysed, as well as the problem that are even without a definitive solution, referring to the nature of the reactions intermediary. From this consideration it is extracted a proposal mechanism and deducted the respective rate equation, for the ethanol dehydration to diethyl ether in alumina catalysts. Based on experimental results of conversion, got by integral tubular reactor, a discrimination among the different dehydration to diethyl ether mechanisms is done.

1. INTRODUÇÃO

A desidratação dos álcoois é uma reação que tem sido objeto de numerosos estudos, sobretudo pelo seu interesse industrial para a produção de olefinas. Os catalisadores mais usados para a desidratação de álcoois são os óxidos metálicos (em particular a γ -alumina), sulfetos, sais minerais e resinas de troca iônica (1).

Dependendo das condições, para os mesmos reagentes a desidratação de um álcool primário pode conduzir à formação de um éter,



ou de uma olefina,



1 - Engenheiro Químico, Professor Instrutor, DEQ/UNICAMP

2 - Doutor em Engenharia Química, Professor Titular, DEQ/UNICAMP

No caso particular do etanol, a desidratação em presença da γ -alumina a temperaturas inferiores a cerca de 240°C , leva quase exclusivamente à formação de éter, enquanto que, para temperaturas superiores a cerca de 240°C ocorre também formação de etileno, que passa a predominar à medida que a temperatura aumenta (2).

Apesar de bastante estudadas, os dados termodinâmicos sobre as reações (1) e (2) são relativamente escassos, como o mostra o trabalho de Kabel e Johanson (3). A partir de dados sobre as entalpias e as entalpias livres padrão de formação dos diferentes componentes envolvidos nas reações (1) e (2), disponíveis na literatura (4), foi feita uma análise do equilíbrio químico para essas reações. Os resultados obtidos estão parcialmente representados nas Figuras 1 e 2.

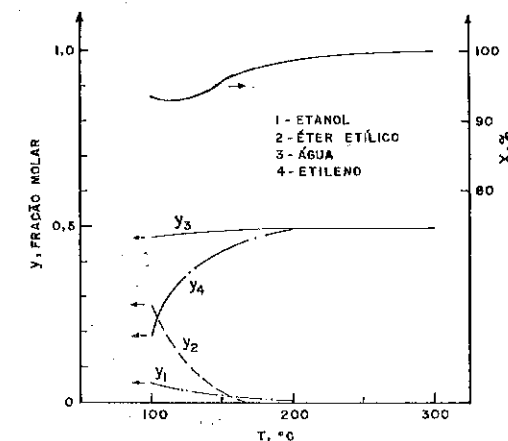


Figura 1 - Equilíbrio para as reações simultâneas de desidratação do etanol a éter-etílico e etileno ($y_1^1 = 1,0$; $P = 1 \text{ atm}$)

A Figura 1 mostra o estado de equilíbrio em função da temperatura para as duas reações (1) e (2), supostas ocorrerem simultaneamente, num sistema contendo inicialmente apenas etanol ($y_1^1 = 1,0$; $P = 1 \text{ atm}$). Como se conclui desta Figura, a inibição observada experimentalmente na formação do etileno em presença da γ -alumina, a temperaturas abaixo de 240°C , é certamente devida a um efeito cinético. Por outro lado, a Figura 2 representa o estado de equilíbrio unicamente para a reação (1), nas mesmas condições descritas anteriormente. Teoricamente, para temperaturas entre 100 e 200°C deveria ser possível obter conversões do etanol em éter da ordem de 90%. Normalmente observou-se, contudo, conversões muito mais reduzidas, o que pode ser explicado pelo efeito cinético inibidor da água na formação do éter (2).

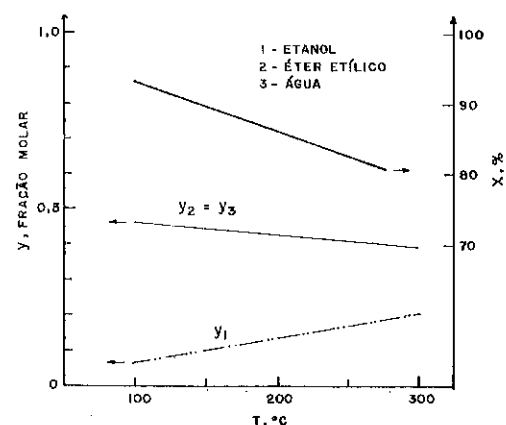
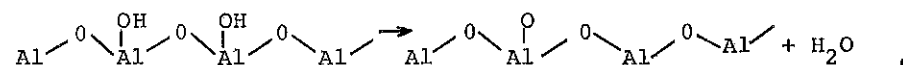


Figura 2 - Equilíbrio na reação de desidratação do etanol a éter etílico ($y_1^1 = 1,0$; $P = 1$ atm)

As aluminas tem sido extensivamente usadas como adsorventes, catalisadores e suportes de catalisadores. Cristalográficamente a alumina (Al_2O_3) pode ocorrer em diversas modificações, das quais as ditas η - e γ - são as de maior interesse catalítico. Por razões energéticas, em condições normais, a superfície exposta da alumina está essencialmente coberta por grupos hidroxila. A experiência mostra que a eliminação parcial de grupos hidroxila e/ou água da superfície da alumina é indispensável para o desenvolvimento da atividade catalítica. Esta eliminação é normalmente conseguida por um tratamento térmico (ativação) da alumina.

Knözinger (5) desenvolveu um modelo ideal da superfície das aluminas, baseado na suposição de que vários planos cristalográficos podem estar expostos à superfície, com uma abundância que varia em função da estrutura cristalográfica da alumina.

De acordo com Knözinger, o processo de desidroxilação da superfície da alumina pode, essencialmente, ser descrito por uma reação de superfície do tipo:



com criação de vacâncias aniônicas (átomos de alumínio - sítios ácidos de Lewis) e catiônicas (átomos de oxigênio - sítios básicos de Lewis) à superfície. Contudo, ainda segundo o autor, a atividade catalítica das aluminas estaria associada não a sítios regulares da estrutura mas sim a vacâncias múltiplas e/ou "clusters" de átomos de oxigênio.

Diversos autores (6,7,8) provaram, através da espectroscopia de IR,

que o etanol é adsorvido sobre a alumina reversivelmente, com formação de pontes de hidrogênio, e irreversivelmente, com formação de etóxido ou de acetato de superfície. A forma de adsorção do etanol, assim como a dos outros álcoois normais, na γ -alumina depende fortemente da temperatura. À temperatura ambiente ocorre formação tanto da forma adsorvida fisicamente como do etóxido; este último é observado até temperaturas de $430^\circ C$. No intervalo de temperatura entre $150^\circ C$ e $\sim 430^\circ C$ são observados tanto o etóxido como o acetato. Acima de $\sim 430^\circ C$ só é observado o acetato, que se decompõe a temperaturas acima de $\sim 500^\circ C$.

Analogamente, o éter etílico é adsorvido reversivelmente na superfície da γ -alumina, com formação de um complexo de coordenação do tipo $(C_2H_5)_2O-Al<$, abaixo de $\sim 100^\circ C$, e irreversivelmente, acima de $\sim 130^\circ C$, com formação do etóxido $C_2H_5O-Al<$ (9).

O mecanismo de formação de éter por desidratação de álcoois foi estudado extensivamente por Knözinger et alii (2,10-12), que propõe como etapa básica a reação à superfície de um alcóxido com uma molécula de álcool fisicamente adsorvida. A taxa global da reação seria dada pela equação:

$$r = \frac{k P_{\text{álcool}}^{1/2}}{P_{\text{álcool}}^{1/2} + b P_{\text{água}}} \quad (3)$$

testada a partir de dados experimentais (12).

Esta proposta de mecanismo parece suportada pelos resultados de diversos outros autores, entre os quais Morávek (13), que estudou o comportamento transiente da reação de desidratação do etanol em alumina.

Por outro lado, enquanto vários autores admitem que as olefinas são obtidas diretamente de moléculas do álcool adsorvido, por um mecanismo cíclico, outros preferem explicar a formação das olefinas a partir dos alcóxidos existentes à superfície (13).

O mecanismo de formação dos éteres proposto por Knözinger, apesar das evidências que o parecem suportar, tem sido contestado por diversos autores, em particular por Arai (9,14) que, baseado num estudo de espectroscopia de IR e de desorção térmica de etanol e éter etílico em alumina, propõe a formação do éter por uma reação à superfície entre duas moléculas de etóxido, e a formação de etileno a partir de uma molécula de etóxido. O etóxido seria assim o intermediário comum tanto para a formação do éter como da olefina, e a seletividade da desidratação seria ditada por razões energéticas da superfície.

Apesar das suas limitações, a análise cinética tem sido usada com bastante sucesso para a discriminação de mecanismos rivais. A análise de

dos cinéticos integrais aqui apresentada parece favorecer a proposta de mecanismo de Arai et alii.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 3 mostra um esquema da montagem experimental, usada para a coleta de dados cinéticos da reação de desidratação do etanol.

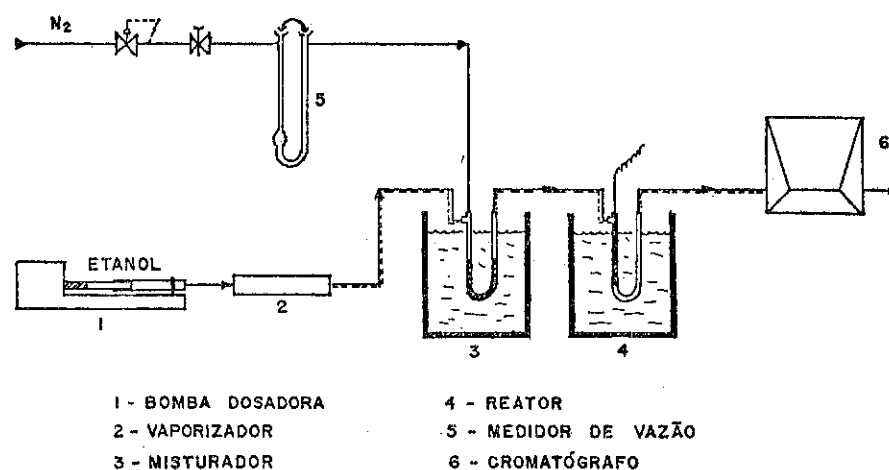


Figura 3 - Esquema simplificado da instalação experimental usada para a coleta de dados cinéticos

O etanol usado nas experiências foi etanol p.a. Merck, com uma pureza nominal de 99,8%. Dado o forte efeito inibidor da água sobre a reação, o etanol foi sujeito a uma secagem suplementar por Mg. Análises posteriores revelaram que o etanol assim tratado tinha uma pureza superior a 99,95%.

Como catalisador foi usada a alumina SCS 250 da Rhône-Paulenc, cujas especificações básicas são dadas na Tabela 1. As pelotas de alumina (4-6mm) foram moídas e classificadas entre duas peneiras de 0,125 e 0,297 mm de abertura de malha. O produto classificado foi lavado com água destilada e deionizada, para a remoção de finos, filtrado e seco. A secagem, num forno elétrico a 600°C, sob arraste de nitrogênio durante cinco horas, serviu igualmente para a ativação da alumina.

Após a ativação, o catalisador foi colocado no reator, um tubo de vidro pirex em "U" com um diâmetro interno de 6 mm, ficando o catalisador situado entre duas camadas de partículas de vidro da mesma granulometria. O reator estava submerso num termostato de óleo de silicone, sendo a temperatura

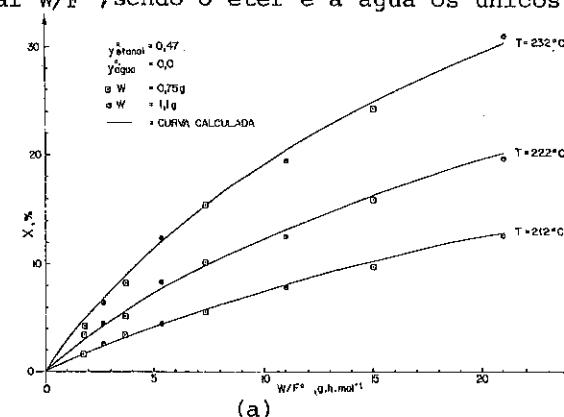
no leito do catalisador medida através de um termopar nele mergulhado.

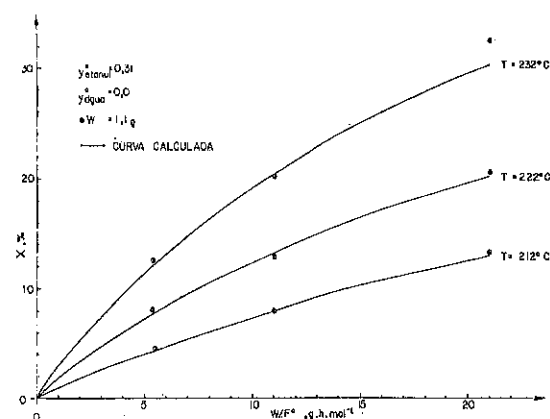
Tabela 1 - Especificações da alumina usada.

Natureza das fases	- - - -	$\gamma + \delta$
Área específica	- - - -	230 m ² /g
Volume poroso total	- - -	0,72 cm ³ /g
Granulometria	- - - -	4-6 mm
Impurezas	- - - -	Na ₂ O 890 ppm
		Fe ₂ O ₃ 170 ppm
		SiO ₂ < 100 ppm
		SO ₄ 5100 ppm
		MgO 70 ppm
		CaO 530 ppm

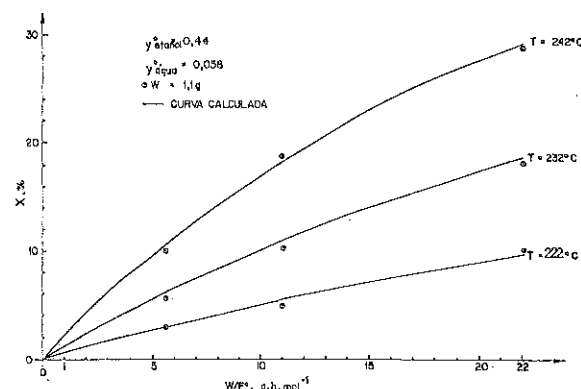
O álcool fornecido pela bomba dosadora, após vaporização, era misturado com uma corrente de nitrogênio, de modo a regular a concentração à entrada do reator no valor desejado. A temperatura no reator era previamente estabilizada no valor desejado, passando-se uma corrente de nitrogênio, após o que se iniciava a admissão do álcool. A condição de estado estacionário era rapidamente estabelecida, sendo a coleta de amostras para análise iniciada cerca de uma hora depois da admissão do álcool. A composição na saída do reator permanecia praticamente constante durante o tempo de operação contínua de cerca de 9 horas, variando contudo significativamente no espaço de 17 horas. Ao fim de cada corrida diária o catalisador era substituído, pois se observou que, nas condições disponíveis, a sua reativação era bastante problemática.

As Figuras 4a-c mostram os resultados experimentais obtidos para diferentes composições da alimentação e diferentes temperaturas, em função do tempo espacial W/F^0 , sendo o éter e a água os únicos produtos da reação.





(b)



(c)

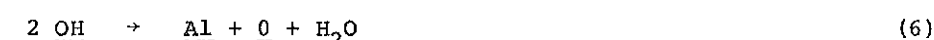
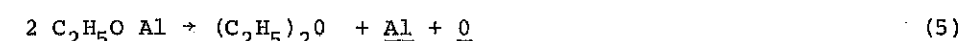
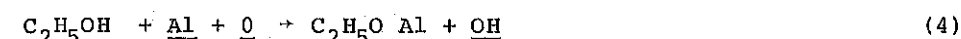
Figura 4 - Pontos experimentais e curvas obtidos pelo modelo 2.

Dois aspectos destes resultados merecem uma observação especial. Em primeiro lugar, o fato de que, dentro da faixa usada, a concentração do etanol à entrada do reator não influencia praticamente a conversão final, para os mesmos valores de T e W/F^0 , (Figuras 4.a-b), o que confirma a observação de vários autores de que, para esta faixa de concentração, a reação se comporta praticamente como sendo de ordem zero em relação ao etanol (2). Em segundo lugar, convém salientar o forte efeito inibidor da água, observado quando se introduziu água na alimentação (Figura 4c), o que confirma igualmente as observações de diversos autores.

ANÁLISE CINÉTICA E CONCLUSÕES

Os dados cinéticos sobre a formação de éter a partir de diferentes álcoois em catalisadores de alumina tem sido interpretados por uma equação da taxa da forma da equação (3). Embora Padmanabhan (15) tenha apresentado um modelo cinético para a dedução da equação (3), tal modelo sofre fortes restrições por parte de Beránek (16) e de Knözinger (10). Este último autor, a partir da análise de diferentes modelos cinéticos, estabeleceu diferentes outras formas da equação da taxa para a formação de éteres, sempre partindo da hipótese que a etapa básica seria a reação à superfície da alumina de uma molécula de alcóxido com outra de álcool fisissorvido.

A partir das observações feitas acima sobre a estrutura da superfície das aluminas e dos resultados obtidos por Arai, propõe-se aqui um outro mecanismo para a desidratação do etanol a éter etílico em aluminas, baseado na hipótese de que a etapa básica é a reação à superfície entre duas moléculas de etóxido. Esse mecanismo pode ser representado pelas seguintes reações:



A reação (4) representa a formação do etóxido, fazendo intervir um sítio ácido, representado por \underline{Al} , e um sítio básico, representado por \underline{O} . As reações (5) e (6) representam, respectivamente, a formação do éter etílico e da água.

A partir deste mecanismo, pode-se deduzir diretamente a seguinte equação da taxa (17):

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^2 \left(1 - \frac{1}{K} \frac{P_{\text{éter}} \cdot P_{\text{água}}}{P_{\text{etanol}}^2}\right)}{(P_{\text{etanol}} + n P_{\text{água}}^{1/2} + m P_{\text{água}})^2} \quad (7)$$

onde K é a constante de equilíbrio para a reação.

Os resultados experimentais de conversão à saída do reator versus tempo espacial foram analisados com a ajuda da equação (3) (modelo 1) e de duas formas simplificadas da equação (7), uma obtida fazendo $n = 0$ (modelo 2) e outra com $m = 0$ (modelo 3).

A análise cinética foi feita por um método integral (18), agrupando todos os dados para diferentes composições à entrada do reator correspon-

dentess à mesma temperatura. As Figuras 4a-c mostram as curvas resultantes do ajuste obtido, para o caso do modelo 2.

Os resultados obtidos permitem concluir que o modelo 2 é aquele que leva a um melhor ajuste dos valores experimentais, não só no que diz respeito à qualidade do ajuste (soma dos quadrados dos desvios), mas também pelo fato de só para este modelo se ter conseguido uma variação coerente dos parâmetros cinéticos k e m , tal como mostram as Figuras 5 e 6. O valor do parâmetro k , assim como o de b , obtido à temperatura de 242°C ($1/T = 1,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) com o modelo 1, é da ordem de $10^{13} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, pelo que não está representado na Figura 5.

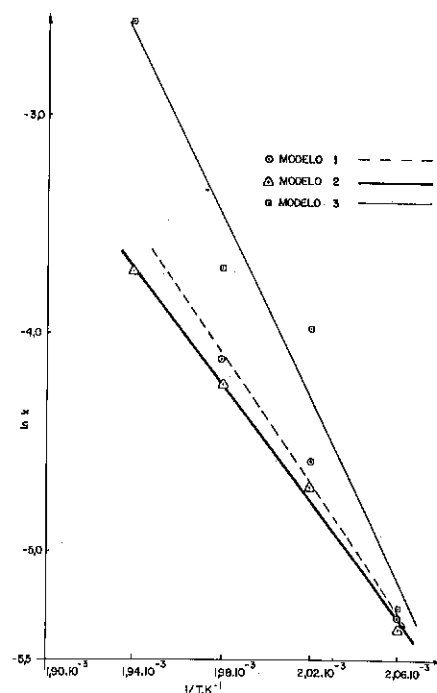


Figura 5 - Variação do parâmetro k com a temperatura.

Apesar das limitações inerentes à aplicação de métodos de análise cinética para a discriminação de mecanismos rivais, os resultados obtidos no presente trabalho parecem confirmar a validade das hipóteses de Arai sobre o mecanismo da desidratação do etanol a éter etílico, segundo as quais o etóxido seria um intermediário comum na desidratação tanto a éter etílico como a etileno.

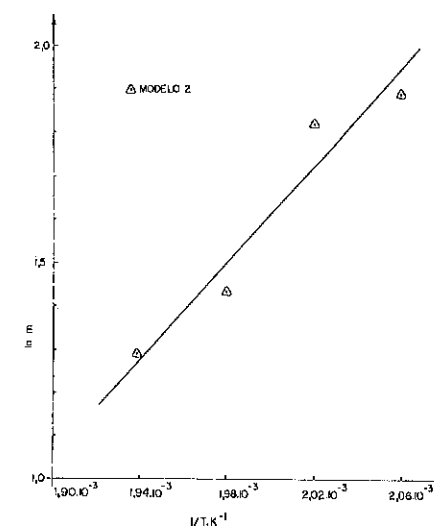


Figura 6 - Variação do parâmetro m com a temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio prestado pela FINEP/Financiadora de Estudos e Projetos para a realização deste trabalho, bem como o apoio prestado pelo Centro de Pesquisa da Rhodia (Paulínia-SP), que graciosamente colocou o catalisador usado à disposição.

NOMENCLATURA

- b, k, m, n = parâmetros cinéticos
- F_0 = vazão molar de etanol na alimentação do reator
- K = constante de equilíbrio da reação (1)
- P = pressão total
- P_i = pressão parcial do componente i
- r = taxa global da reação
- T = temperatura
- W = massa de catalisador
- X = conversão de etanol
- y_n = fração molar do componente n no estado de equilíbrio químico
- z_i = fração molar do componente i na alimentação do reator
- z_n = fração molar do componente n no estado inicial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KNOZINGER, H. The dehydration of alcohols. The Chemistry of the Hydroxyl Group, parte 2. In: The Chemistry of Functional Groups. Londres, S. Patai, 1971.
- (2) KNOZINGER, H. Dehydration of alcohols on aluminum oxide. Angew. Chem. internat. Edit., Heidelberg, vol. 7, nº 10, 791-805, 1968.
- (3) KABEL, R.L. & Johanson, L.N. Thermodynamic equilibrium in the ethyl alcohol-ethyl ether-water system. J. Chem. Eng. Data, Washington, vol. 6, nº 4, 496-498, outubro, 1961.
- (4) STULL, D.R. et alii. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. New York, John Wiley & Sons, 1969, 865p..
- (5) KNOZINGER, H. & Ratnasamy, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. Catal. Rev. - Sci. Eng., New York, vol. 17, nº 1, 31-70, 1978.
- (6) GREENLER, R.G. Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide. J. Chem. Physics, New York, vol. 37, nº 9, 2094-2100, 1962.
- (7) KAGEL, R.O. Infrared investigation of the adsorption and surface reactions of the C_1 through C_4 normal alcohols on γ -alumina. J. Phys. Chemistry, Washington, vol. 71, nº 4, 844-850, março 1967.
- (8) ARAI, H. et alii. The infrared study of the adsorption of ethanol on alumina. Bull. Chem. Soc. Japan, Tóquio, vol. 40, 731-736, 1967.
- (9) ARAI, H. et alii. Ethanol dehydration on alumina catalysts. II-The infrared study on adsorption of diethyl ether over alumina. J. Catalysis, New York, vol. 10, 128-133, 1968.
- (10) KNOZINGER, H. et alii. Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina. J. Catalysis, New York, vol. 28, 69-75, 1973.
- (11) KNOZINGER, H. & Stalz, H. Die Dehydratisierung von Alkoholen an Al_2O_3 . XIII. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Darmstadt, vol. 74, nº 10, 1056-1063, 1970.
- (12) KNOZINGER, H. & Ress, E. Die Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid. III., Zeitschrift f. Phys. Chemie Neue Folge, Frankfurt, vol. 54, 136-149, 1967.
- (13) MORÁVEK, V. & Kraus, M. Transient behavior of the system ethanol-diethyl ether-water-alumina, J. Catalysis, New York, vol. 87, 452-460, 1984.
- (14) ARAI, H. et alii. Ethanol dehydration on alumina catalysts. I - The thermal desorption of surface compounds. J. Catalysis, New York, vol. 9, 146-153, 1967.

- (15) PADMANABHAN, V.R. & Eastburn, F.J. Mechanism of ether formation from alcohols over alumina catalyst. J. Catalysis, New York, vol. 24, 88-91, 1972.
- (16) BERÁNEK, L. The conditions of validity of some kinetic models for catalytic dehydration of alcohols. J. Catalysis, New York, vol. 27, 151-154, 1972.
- (17) COBO, A.J.G. Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina. Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1985.
- (18) MENDES, M.J. & Rodrigues, M.T.M. Otimização de parâmetros cinéticos em reatores integrais. In: 1º Seminário de Catálise. Rio de Janeiro, 1981. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1981. 90-99p.

PREPARAÇÃO DE ALUMINAS: O PROJETO CENPES

¹Cecília Maria Coelho de Figueiredo

RESUMO

A preparação de aluminas cataliticamente ativas vem sendo há algum tempo objeto de estudo do grupo de catálise do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Amerigo Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRÁS. Este trabalho apresenta um resumo dos principais projetos desenvolvidos e as perspectivas futuras para a área.

ABSTRACT

The preparation of catalytic aluminas is a topic that is being studied in the catalysis group of PETROBRÁS' Research and Development Center Leopoldo Amerigo Miguez de Mello (CENPES) for a long time. This work presents a summary of the main projects develop until now and the new trends for future work in this area.

1. INTRODUÇÃO

A preparação de aluminas vem sendo objeto de estudo do setor de catálise do CENPES há algum tempo. Este interesse se justifica quando se analisa o consumo dos principais catalisadores heterogêneos no Brasil, excluindo o de craqueamento, e se verifica que a alumina, isoladamente, corresponde a 25% deste consumo, quer como suporte dos catalisadores, quer como propriamente dito (Quadro I)¹.

Atualmente, toda a alumina ativada utilizada como catalisador no país é importada, incluindo-se também neste caso as aluminas empregadas como dessecantes e que não estão citadas no quadro I.

Do ponto de vista de produção, as 400 T/ano (previsão para 1985) de consumo de alumina não chegam a impressionar. Do ponto de vista tecnológico e estratégico, muda-se o quadro completamente. O suporte de um catalisador heterogêneo é, muitas vezes, responsável pela alta durabilidade (vida) do catalisador, e em alguns casos, é o próprio catalisador. Além disso, quem domina a técnica de preparação do suporte fatalmente chegará ao domínio completo da tecnologia de preparação dos catalisadores heterogêneos.

Fazer alumina é, então, uma opção estratégica, e, se quisermos ser um

¹ CENPES/PETROBRÁS

QUADRO I
CONSUMO BRASILEIRO DOS PRINCIPAIS CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Discriminação	Tipo de catalisador	Conteúdo aprox. de Al ₂ O ₃ (%)	Consumo (em kg) - 1982		Consumo (em kg) - 1985	
			Catalisador	Al ₂ O ₃	Catalisador	Al ₂ O ₃
• Claus	Al ₂ O ₃	100	69.960	69.960	69.960	69.960
• Etano de Alcool	Al ₂ O ₃	100	23.410	33.010	33.010	33.010
• Hidrodesulfurização	Co-Mo e Ni-Mo/Al ₂ O ₃	80	86.815	69.452	88.015	70.412
• Geração de gás de síntese	Ni e Cr/Al ₂ O ₃	90	105.969	95.372	142.049	127.826
• Reformas 1 e 2	Fe-Cr	-	129.565	-	131.645	-
• Conversão de CO (alta temp.)	Cu,Zn e Al ₂ O ₃	10	102.144	10.214	102.144	10.214
• Conversão de CO (baixa temp.)	Ni/Al ₂ O ₃	70	24.383	17.068	33.043	23.130
• Metanação	ZnO	-	170.765	-	213.965	-
• Dessulfurização	Fe	-	109.826	-	109.826	-
• Síntese de Amônia	Cu, Zn e Al ₂ O ₃	10	15.500	1.500	15.500	1.500
• Síntese de Metanol	Cr-Zn	-	7.110	-	7.110	-
• Baixa Pressão	V ₂ O ₅	-	182.370	-	233.229	-
• Alta Pressão	Pt, Pd/Al ₂ O ₃	100	52.960	52.960	58.531	58.531
• Ácido Sulfúrico	Pt, Pd/C	-	22.012	-	22.683	-
• Catalisadores de Metais Nobres	V ₂ O ₅ /SiO ₂ ou Al ₂ O ₃	N.D.	40.838	N.D.	50.171	N.D.
• Anidridos Ftálico e Maleico	Ni/SiO ₂	-	20.723	-	42.323	-
• Octanol/Butanol	Fe	-	137.000	-	137.000	-
• Estireno						
T O T A L			1.295.779	334.363	1.490.204	394.583

N.D. - não disponível.

pouco mais dramáticos, uma questão de segurança nacional.

2. A POSIÇÃO DO CENPES

O problema de preparação de aluminas como catalisador ou como suporte pode ser encarado sob dois ângulos principais:

- comprar o hidróxido precursor, ativar e impregnar conforme o processo;
- partir de materiais primas nacionais, obter o hidróxido precursor, ativar e impregnar conforme o processo.

O primeiro é o caso de várias firmas produtoras de catalisador mas que, por razões econômicas, não têm interesse direto na preparação do hidróxido precursor. Firms grandes como a ALCOA, a Kaiser e a Conoco nos Estados Unidos por exemplo são fabricantes tradicionais de hidróxido por um preço acessível, com fornecimento e qualidade garantidas.

No Brasil não há fornecedor de hidróxido precursor para a preparação de aluminas ativas.

O nosso caso então é bem claramente definido como o segundo apresentado, ou seja, para atingir a auto suficiência na fabricação de catalisadores à base de alumina, teremos de obter o hidróxido precursor e daí partir para as técnicas de ativação e impregnação.

Esta foi, portanto, a posição do SECAT e os resultados obtidos ao longo destes últimos anos constituem o tema deste trabalho.

3. ALUMINA ATIVA

O Brasil possui grandes reservas de bauxita, um mineral rico em alumínio sob forma de tri ou monohidróxido. No entanto, até pouco tempo era importador de alumínio, e ainda continua importando toda a alumina ativa da que consome.

A extração e o beneficiamento de bauxita no país visa, principalmente, a produção de sais de alumínio ou a produção de alumina calcinada para a indústria de refratários e para a produção de alumínio. Esta alumina calcinada infelizmente não pode ser utilizada como alumina catalítica, mas um dos subprodutos do processo Bayer (Figura I), o hidrato Bayer ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pode vir a ser utilizado em alguns casos bastante específicos.

O quadro II apresenta os tipos de hidróxido de alumínio e as nomenclaturas adotadas, incluindo um monohidróxido sintético altamente interessante para a preparação de aluminas ativas (pseudoboemita). O quadro III a

QUADRO II

TIPOS DE HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

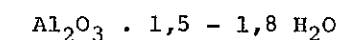
	Nomenclatura Alemã	Nomenclatura ALCOA
Trihidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	Gibbsita	(α trihidróxido)
	Bayerita	(β trihidróxido)
	Nordstrandita	(bayerita II)
Monohidróxidos (AlOOH)	Boemita	(α monohidróxido)
	Diáspora	(β monohidróxido)

Ocorrências: gibbsita → bauxitas americanas (novas)

boemitas → bauxitas européias

diáspora → bauxitas russas (antigos)

Pseudoboemita = boemita microcristalina (ou gelatinosa)



apresenta a sequência de desidratação dos hidróxidos de alumínio, gerando as respectivas aluminas de transição². As aluminas de transição, em especial a γ e η (baixa temperatura) são as que apresentam as melhores características do ponto de vista de catálise, quer sejam:

- altas áreas específicas (200 - 500 m²/g)
- porosidade (0,3 - 0,8 cm³/g)
- química de superfície
- acidez/basicidade
- resistência térmica e mecânica

As aluminas de transição de alta temperatura (K , δ , θ) apresentam menores áreas específicas, e tem em geral, menor interesse. A alumina α , ou seja, o estágio final de desidratação de todos os hidróxidos de alumínio, é considerada inerte quimicamente e é utilizada como suporte físico de leitos catalíticos, devido à sua alta resistência mecânica (por exemplo: alumina Tabular da ALCOA). Só em casos muito especiais a alumina α é utilizada como suporte de catalisador. Um caso destes é o catalisador de prata em $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado para oxidação de etileno.

A distinção entre os diferentes tipos de hidróxidos de alumínio é feita, normalmente, através dos difratogramas de Raios-X, pois cada uma delas apresenta um padrão característico. Mesmo assim, em especial no caso de aluminas γ e η , a distinção entre os dois difratogramas é bem sutil, discutível em alguns casos, e praticamente impossível quando se tem mistura das duas fases.^(3,4,5,6)

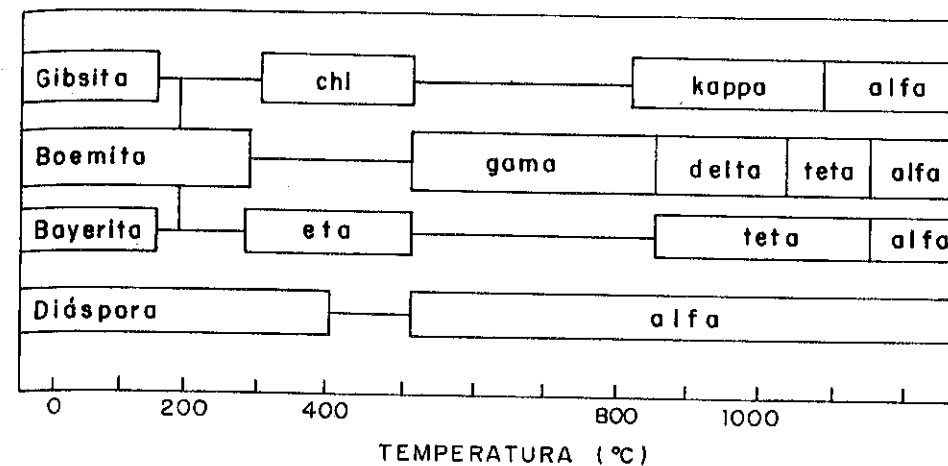
A própria sequência de desidratação dos hidróxidos de alumínio vem sendo revista, analisando variações na cristalinidade dos hidróxidos para avaliar melhor os produtos da desidratação³ (Quadro IV).

Assim, a preparação de aluminas envolverá, necessariamente, a obtenção de um hidróxido de alumínio que, por desidratação controlada, leve a uma das aluminas de transição de interesse (γ , η ou pseudogama). Analisando o quadro IV, vê-se que são de interesse os hidróxidos do tipo bauxita, boemita ou pseudoboemita, em especial os dois últimos, para obtenção de γ ou pseudogama alumina, face à sua maior estabilidade térmica³.

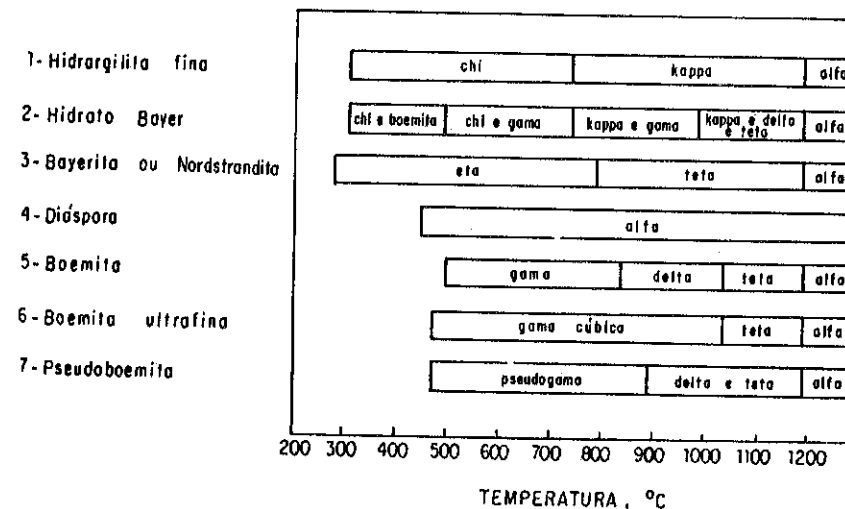
4. MATÉRIAS PRIMAS

Qualquer que seja a alumina que se deseja obter, a escolha da matéria prima terá de ser avaliada levando-se em conta fatores como: fornecimento, garantia de qualidade, custos e finalidade a que se destina a alumina.

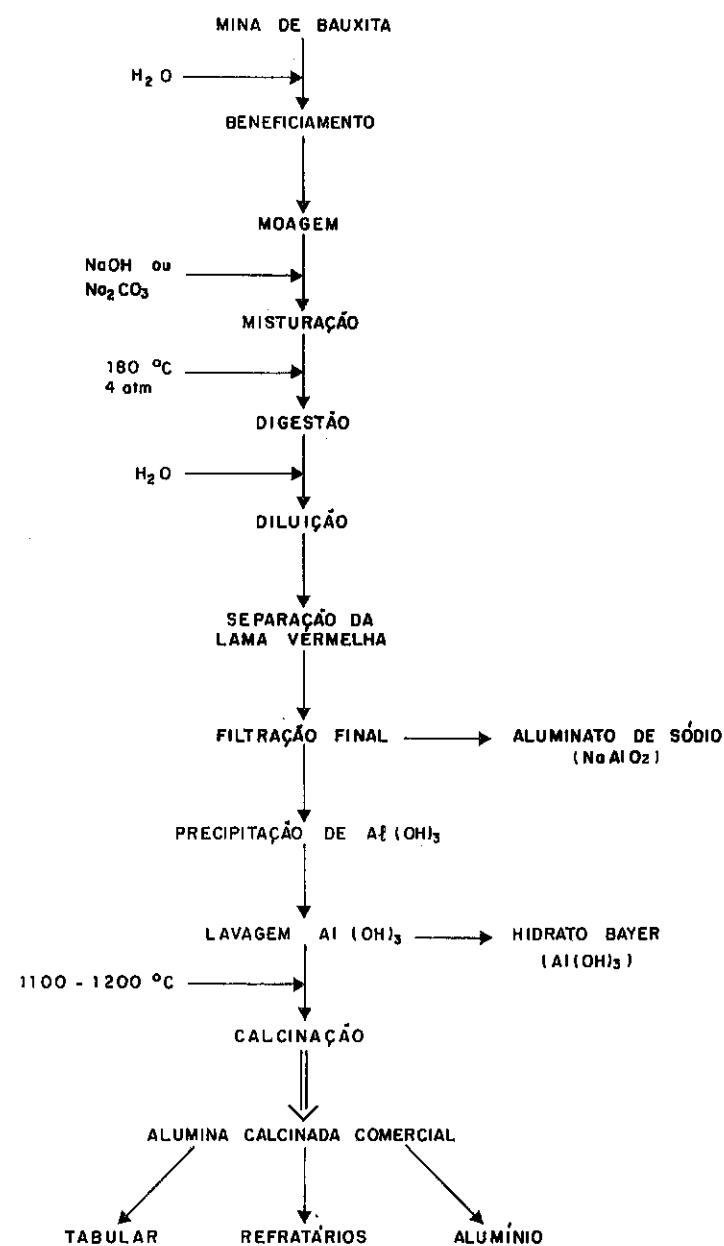
QUADRO III SEQUÊNCIA DE DESIDRATAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO



QUADRO IV SEQUÊNCIA DE DESIDRATAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO REVISÃO



PROCESSO BAYER

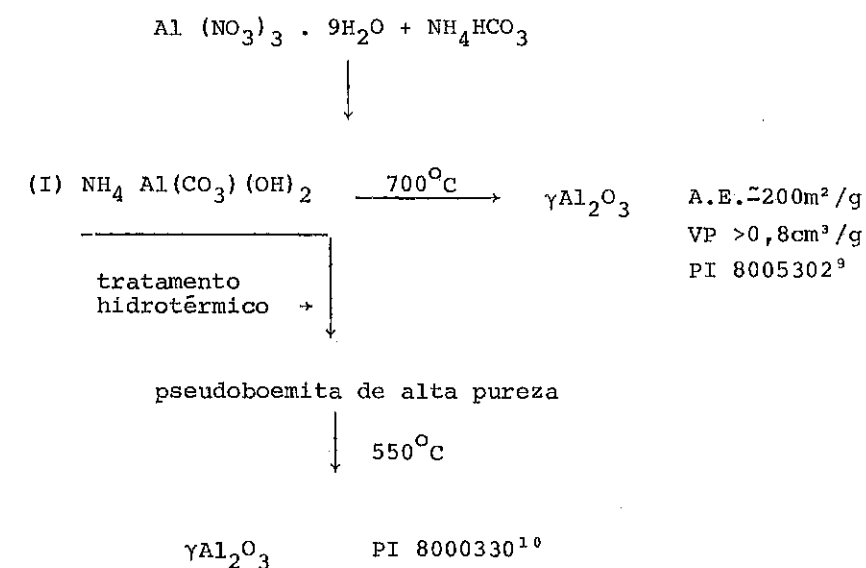


Aluminas de altíssima pureza podem ser obtidas diretamente do alumínio (Processo Schmäh) ou dos alcolatos de alumínio. Industrialmente não se pode imaginar um processo econômico com estas matérias-primas. Uma execução curiosa é o caso da Conoco Chemicals⁷ que obtém aluminas de altíssima pureza como sub-produto de seu processo para obtenção de alcoois lineares (ALFOL) através de hidrólise dos alcóxidos de alumínio produzidos gerando os alcoois primários lineares e o hidróxido de alumínio (pseudo-boemita) comercializado com o nome de CATAPAL SB.

Os outros sais de alumínio de interesse seriam: o nitrato de alumínio, o cloreto (hexahidratado), o sulfato e o aluminato de sódio. Destes, o nitrato não é fabricado atualmente no país e o cloreto tem uma produção ainda incipiente. O sulfato e o aluminato, por outro lado, são produzidos em grande escala, mais econômicos e de fornecimento garantido. Era natural que a escolha recaísse sobre estes dois sais, mesmo reconhecendo que a presença de SO₄⁼, num caso, e de Na⁺ no outro, poderiam vir a ser problemas, em alguns casos.

5. TRABALHOS DO SECAT COM NITRATO DE ALUMÍNIO

Utilizando com matéria prima nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) e bicarbonato de amônio (NH₄HCO₃) em condições controladas de pH⁸, foram conseguidas aluminas de alta pureza de acordo com as sequências:



O produto intermediário (I) - dawsonita amoniacal - tem como característica produzir aluminas com alta porosidade, pelo fato da sua decomposição acarretar volatilização de produtos como CO_2 e NH_4OH , podendo ser obtidas altas áreas específicas ($\approx 500 \text{ m}^2/\text{g}$) dependendo das temperaturas de calcinação.

Posteriormente, o nitrato de alumínio foi substituído pelo sulfato de alumínio, sem ocorrer prejuízos para o produto final.

A alumina preparada pela calcinação direta da dawsonita amoniacal vem sendo utilizada como suporte para catalisador tipo Ziegler-Natta para polimerização de etileno, para obtenção de polietileno de alta densidade, em projeto desenvolvido na Divisão de Polímeros e Petroquímica do CENPES com a colaboração do SECAT¹¹.

6. REAÇÕES COM ALUMINATO DE SÓDIO

6.1. Obtenção do Aluminato de Sódio

A utilização de aluminato de sódio partiu da idéia de se trabalhar mais próximo à fonte (bauxita) de matéria prima para sais de alumínio. O aluminato é obtido diretamente da bauxita por digestão com NaOH , separando-se a lama vermelha com o material insolúvel.

Inicialmente, em escala de laboratório, utilizou-se aluminato de sódio em cristais importado. Ao se tentar trabalhar com o produto comercial, vários problemas surgiram, com a qualidade do produto oferecido, a relação $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ muito alta e a própria hidrólise do aluminato. Para trabalhar com um aluminato de sódio mais confiável, foi avaliada a idéia de se promover a digestão de um hidróxido de alumínio comercial (hidrato Bayer), mais simples do que se tentar a digestão da bauxita propriamente dita. Como o hidróxido comercial é de boa qualidade (pureza química e cristalográfica) a digestão era realizada em condições bem suaves (120°C por 2h) e o licor obtido podia ser usado imediatamente, sendo necessário apenas diluí-lo para se obter a concentração desejada.

6.2. Reações de aluminato de sódio com CO_2

As primeiras reações de aluminato de sódio com CO_2 , foram feitas em vaso aberto, por borbulhamento de CO_2 diretamente na solução de aluminato. Foi verificado experimentalmente que, quanto maior o tempo de reação, maior a quantidade de bayerita formada. Otimizando as condições de precipitação, o que foi conseguido trabalhando em reatores com pressão de CO_2 da

ordem de 2 a $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$, foi obtida pseudoboemita com áreas específicas de $220\text{--}260 \text{ m}^2/\text{g}$, e volume de poros da ordem de $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, e teores de sódio maiores do que $0,3\%$ ¹² como este teor de sódio é considerado elevado em alguns casos, a pseudoboemita era submetida a um processo de autoclavagem (maturação) onde, durante um processo de recristalização e crescimento de cristais, o teor de sódio era consideravelmente diminuído ($\approx 100\text{--}200 \text{ ppm}$) além de se obter uma pseudoboemita com cristalinidade mais bem definida, áreas específicas da ordem de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Outra possibilidade estudada para diminuir o teor de sódio residual foi a lavagem da alumina, ou do hidróxido de alumínio, com ácidos inorgânicos (HCl ou H_2SO_4)¹³. Este procedimento foi abandonado por não promover a recristalização da pseudoboemita e envolver equipamentos mais caros por trabalhar com ácidos corrosivos.

6.3. Reações de aluminato de sódio com sulfato de alumínio

A preparação de aluminas para emprego com suporte de catalisador, a partir de aluminato de sódio e sulfato de alumínio vem aparecendo na literatura especializada como uma alternativa econômica interessante e flexível o bastante para permitir a preparação de aluminas com porosidade controlada^{14 a 20}.

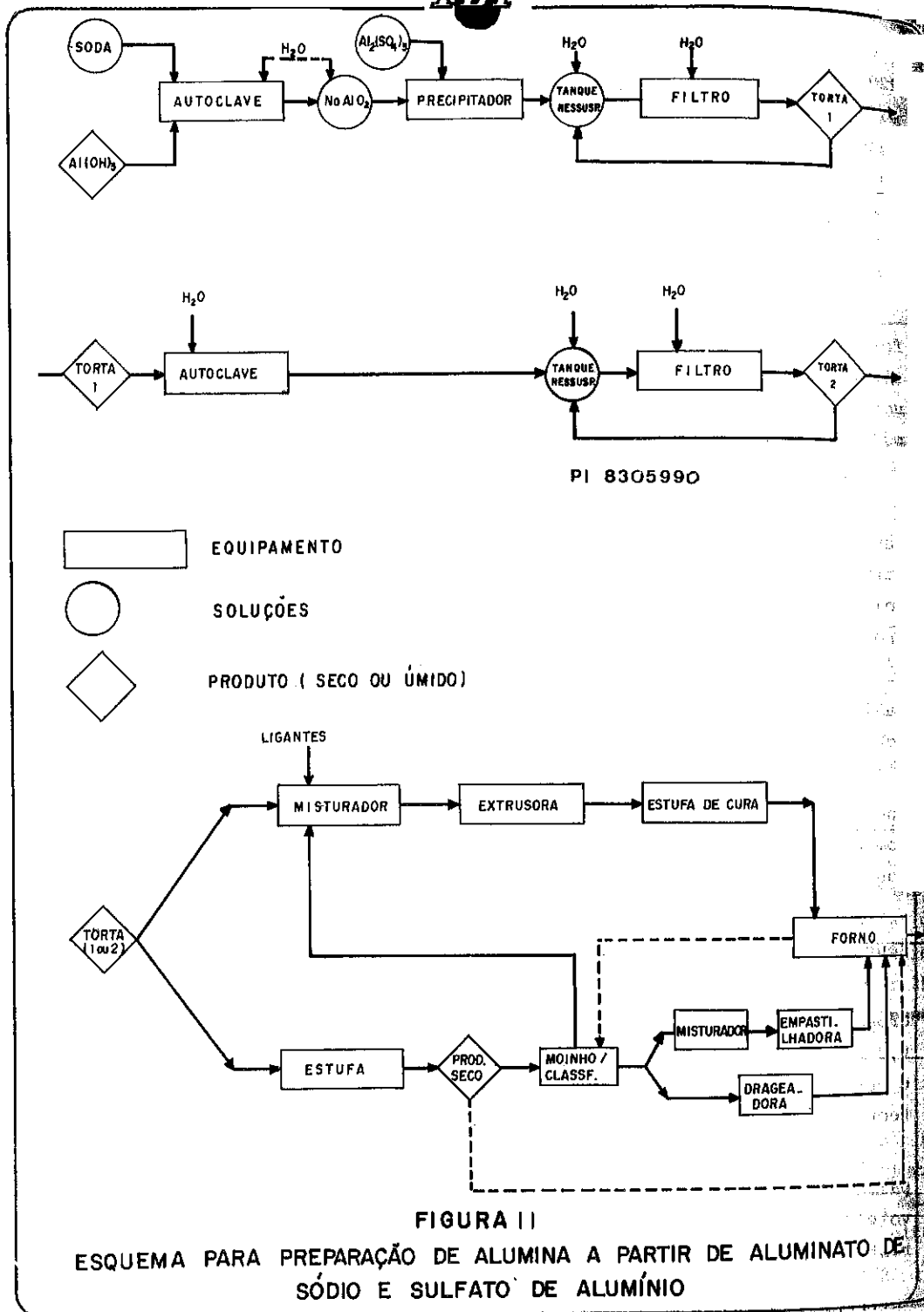
Experimentalmente foi comprovado que, controlando a proporção de NaAlO_2 para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, era possível obter-se produtos amorfos, pseudoboemita ou bayerita.

Nas condições otimizadas do processo, é conseguida uma pseudoboemita que, após submetida ao processo de autoclavagem, gera uma pseudoboemita com características altamente interessantes para uso em sistemas catalíticos.

A sequência do processo, já incluindo uma etapa de moldagem para obtenção de catalisadores, está apresentada na Figura II²¹.

Esta sequência possibilita a obtenção de 2 tipos de alumina: uma microporosa, de áreas de ordem de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e $V_p = 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, teor de sódio $0,3 - 0,5\%$ que pode ser usada nas unidades caus de recuperação de enxofre, e outra após autoclavagem com área da ordem de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, V_p de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, teor de sódio 200 ppm , que pode ser usada na desidratação de álcool.

Estes dois processos são de grande interesse para a PETROBRÁS, principalmente a desidratação de álcool que é um processo inteiramente desenvolvido no CENPES e para o qual se precisava de uma alumina com características próprias. Atualmente a alumina utilizada é importada, assim como



toda a alumina utilizada nas unidades de recuperação de enxofre.

Em 1982 já existia por parte do CENPES a convicção de que havia chegado o momento certo para implantação de uma unidade produtora de alumina para catalisador, e assim, em 1983, num trabalho conjunto do SECAT/DITER com a Engª Básica do CENPES foi preparado o projeto básico para a instalação uma unidade protótipo de fabricação de catalisadores (UPFC) com uma capacidade de produção de 500kg de Al_2O_3 /dia ou 150 ton/ano de alumina, preenchendo com isto todo o mercado de alumina para o processo de eteno de álcool e recuperação de enxofre.

para o CENPES, uma unidade protótipo em funcionamento significa, entre outras coisas:

- levar a nível protótipo as informações acumuladas.
- conhecer os problemas de mudança de escala e resolve-los.
- dominar as técnicas de moldagem dos catalisadores.
- avaliar outras técnicas de preparação de aluminas.
- preparar catalisadores que tem como suporte a alumina.
- dar subsídio para a implantação de unidades industriais de maior porte.

Ou seja, "o projeto objetiva a implantação de uma unidade protótipo que permita pesquisar, desenvolver e produzir catalisadores tendo por base os conhecimentos acumulados no CENPES¹", num empreendimento pioneiro no país que certamente dará um grande impulso na área de preparação de catalisadores, hoje considerados produtos que envolvem a segurança nacional e dos quais somos totalmente dependentes de importações.

7. AVALIAÇÃO DAS ALUMNAS

7.1. Desidratação de Etanol

A avaliação das aluminas para desidratação de etanol em escalas de bancada e piloto, vem sendo realizada no CENPES²² já há algum tempo com bons resultados.

Um teste simples, em micro reator, em condições padronizadas, Quadro V, permite uma comparação entre os catalisadores preparados no CENPES e o utilizado na unidade industrial da Salgema. Um segundo catalisador (CENPES 2) foi colocado neste quadro para mostrar quão sensível a reação é à presença de sódio. Os catalisadores CENPES 1 e 2 são $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e foram preparados segundo a sequência completa da figura II.

QUADRO V

Amostra	A.E. (m ² /g)	Na (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)
Cat. Salgema	250	0,04	99,5	97,1
CENPES 1	260	0,03	99,8	98,2
CENPES 2	200	0,09	98,1	93,3

Condições: 350 °C, VE=5h⁻¹, 250 mgcat, isotérmico.

Em unidade piloto, em reator adiabático, foi realizado um teste de 28 dias de duração com uma alumina empastilhada (1/8") apresentando resultados de conversão e seletividade melhor ou iguais aos melhores catalisadores comerciais testados²³.

7.2. Recuperação de enxofre (Claus)

O processo Claus recuperação de enxofre já vinha sendo estudado no CENPES visando a nacionalização dos catalisadores, utilizando bauxita ativada em lugar da alumina importada. Naquela ocasião²⁴ concluiu-se que uma bauxita nacional da Região de Poços de Caldas, submetida a um tratamento térmico em condições pré-estabelecidas, poderia substituir sem maiores problemas o catalisador importado. No entanto, por questões de fornecimento irregular, não se conseguiu realizar a tempo um teste em unidade industrial com uma bauxita ativada. Com a possibilidade da implantação da UPFC, foi sugerido que uma das primeiras metas a ser cumprida fosse a nacionalização dos catalisadores para o processo Claus.

De acordo com a sequência descrita na Figura II, a alumina para Claus pode ser obtida na 1ª etapa da preparação, uma vez que os teores de sódio da ordem de 0,3% não prejudicam o catalisador e que para este processo a alumina não precisa ter, necessariamente, diâmetro de poros maior que 80 Å²⁵.

O quadro VI apresenta os resultados de avaliação, em unidade de bancada descrita anteriormente²⁴, de uma alumina obtida pelo processo aqui descrito e compara os resultados com os obtidos para as aluminas CR da Rhone Poulenc e S201 da Kaiser, tradicionalmente usados em processo Claus.

QUADRO VI

Amostra	A.E. (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Conversão (%)
CR Rhone Poulenc	243	0,30	98,6
S201 Kaiser	330	0,40	98,7
CENPES	270	0,38	97,2

Condições: 250 °C, carga: 10% H₂S, 5% SO₂, 85% N₂
Catalisador ~ 200g, Vazão: 3,75l/min, tempo: 10h

Nestas condições os 3 catalisadores em estudo tiveram praticamente o mesmo comportamento. Numa tentativa de melhor comparar o desempenho dos catalisadores, foi feita uma outra corrida, em condições mais adequadas.

QUADRO VII

Amostra	Conversão (%)
CR Rhone Poulenc	95,97
CENPES	95,85

Condições: 250 °C, carga 10% H₂S, 5% SO₂, 85% H₂
Catalisador ~ 100g, Vazão: 8,7l/min, tempo: 12h

Mesmo nestas condições, o desempenho dos dois catalisadores foi equivalente. É claro que nada se pode dizer a respeito da vida dos catalisadores, mas esta avaliação preliminar dá uma idéia do comportamento do catalisador preparado de acordo com o processo CENPES, como sendo praticamente equivalente aos padrões utilizados, nas condições estudadas.

Uma outra sequência de testes com os catalisadores preparados pelo processo CENPES está sendo estudada para possibilitar uma avaliação mais significativa para o processo Claus de recuperação de enxofre.

TRABALHOS EM ANDAMENTO E FUTUROS

Os trabalhos de pesquisa numa área tão vasta quanto a de preparação de catalisadores a base de alumina são muito dinâmicas. Sempre ocorrem

novas soluções, idéias, possibilidade de substituição de matéria-primas.

O SECAT tem, entre outras, algumas metas para aluminas, dentro de seu programa geral de preparação de catalisadores, como por exemplo os listados abaixo.

8.1. Aluminas macroporosas

Aluminas com macroporosidade (diâmetro dos poros $>500 \text{ \AA}$), são preparadas por técnicas especiais, envolvendo o uso de aditivos para promover a formação de macroporos e tem interesse como suporte para catalisadores de hidrotratamento de cargas pesadas (hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesmetalização (HDM) que vem sendo processadas cada vez mais frequentemente. A macroporosidade é importante para facilitar o acesso das moléculas maiores aos outros ativos do catalisador, sem provocar a obstrução dos poros.

8.2. Suporte especiais

A influência das matérias-primas na preparação de aluminas é significativa, sendo as vezes até surpreendente²⁶. Matérias-primas diferentes terão de ser pesquisadas quando se desejar aluminas com características especiais. Um exemplo seria o uso de cloreto de alumínio para preparar aluminas para suporte de catalisador de reforma ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) onde a presença de traços de sódio ou sulfato é indesejável e o ion cloreto é até adicionado como aditivo ao catalisador.

Outros processos podem precisar do suporte de formatos especiais (micro-esferas, pastilhas, grãos, extrudados trilobados, por exemplo).

8.3. Aluminas para catalisador de craqueamento

Algumas fábricas de catalisador de craqueamento estão empregando alumina na formação de seus produtos, ou seja, a alumina entra na composição da matriz do catalisador. Este assunto está sendo desenvolvido em conjunto com a Akzo Chemie, em virtude do acordo firmado para a instalação de uma fábrica de catalisadores de craqueamento no Brasil.

8.4. Alumina como dessecante

Uma ampliação possível para a alumina preparada pelo processo CENPES é como dessecante. Estudos neste sentido já estão sendo feitos no SECAT.

9. CONCLUSÕES

A preparação de aluminas abre um campo de pesquisa na área de preparação de catalisadores, que permitirá ao país a independência e o desenvolvimento tecnológicos tão necessários à segurança nacional num nível comparável à produção de petróleo.

A PETROBRÁS fez um tremendo esforço para chegar aos 500.000 barris/dia em 1984, e hoje, mesmo os seus mais ardorosos críticos, com justa razão, reconhecem esta vitória. Agora, a PETROBRÁS novamente sai na frente, investindo esforços na área da catálise, numa tentativa de suprir o país de um produto tão nobre e fundamental quanto o petróleo, e de alto conteúdo tecnológico: o catalisador.

REFERÊNCIAS

1. NOGUEIRA, L. et alii - "Pré-Projeto-unidade protótipo de fabricação de catalisadores. Estudo de viabilidade de implantação". Rio de Janeiro, PETROBRÁS, CENPES, 1982.
2. LIPPENS, B.C. e STEGGERDA, J.J., "Active Alumina" em "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts". New York. Academic Press, 1970 pg 171-211.
3. GAUGUIN, R.; GRAULIER, M.; PAPÉE, D.; "Thermally Stable Carriers" Advn. in Chem. 143, 147 (1975).
4. LIPPENS, B.C.; "Structure and Texture of Aluminas", Tese Delft University 1961.
5. LIPPENS, B.C. e de BOER, J.H. - "Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction". Acta Cryst. 17, 1312 (1964).
6. MACZURA, G.; GOODBOY, K.P.; KOENIG, J.J.; "Aluminum Oxide (Alumina)" em Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" vol. 2, 3ª Edição, 1978 pg 218 a 244.
7. "Conoco's Shift to Water Upgrades Output" Chemical Week, June 1, 1977, 35.
8. FARO Jr., Arnaldo da Costa; FIGUEIREDO, Cecilia M.C.; ADAMIS, Vanderlei B., FLORET, Claira E.R.; "Preparação e Caracterização de um Carbonato Básico de Alumínio Utilizado como Precursor de Alumina" - Boletim Técnico PETROBRÁS, 27(1), 79-86, Jan/Mar 84.

9. FARO JR., A.C.; FIGUEIREDO, C.M.C.; ADAMIS, V.B.; FLORET, C.E.R.; "Processo para Obtenção de Óxido de Alumínio de Elevada Área Específica e Alto Volume de Poros para ser usado como Catalisador ou Suporte de Catalisador" PI 8005302 de 21.08.80.
10. FARO JR., A.C.; FIGUEIREDO, C.M.C.; ADAMIS, V.B.; FLORET, C.E.R.; "Método de Preparação de Alumina para Emprego como Catalisador". PI 8000330 de 18.01.80.
11. ABARCA, J.R.Q., COUTO F., O.; FIGUEIREDO, C.M.C.; ADAMIS, V.B.; "Estudo da Polimerização de Etileno utilizando Catalisadores do Tipo Ziegler-Natta Suportado em Alumina" VIº Simpósio IberoAmericano de Catálise, Rio de Janeiro, Agosto 1978.
12. FIGUEIREDO, C.M.C.; ADAMIS, V.B.; FARO JR. A.C.; FLORET, C.E.R.; "Preparação de Aluminas - Aluminas Obtidas de Aluminato de Sódio". Boletim Técnico da PETROBRÁS, 24(1), 101-106, Jan/Mar 1981.
13. FLORET, C.E.R.; "Lavagem Ácida de Aluminas" - Rio de Janeiro, PETROBRÁS, CENPES, RELATÓRIO 297, 1982.
14. PAT Americana 4.332.782(01.06.1982) "Method of Producing Pseudoboehmite" Filtrol Corporation.
15. PAT Americana 4.154.812 (15.05.1979) "Process for Preparing Alumina"-W.R.Grace and Co.
16. PAT Americana 4.019.978 (26.04.1977) "Process for the Production of Alumina"-Laporte Industries Limited.
17. PAT Americana 4.179.408 (25.03.1977) "Spheroidal alumina particles"; W.R. Grace and Co.
18. PAT SU95844 (20.08.73) "Strong active alumina preparation for use as catalyst carrier" - Petro refining Comb.
19. PAT SU410901 (11.10.76) (192) "Active Aluminium Oxide for use as Sorbent or Catalyst" Pöezd, N.P.
20. "The Effects of Conditions of Preparation on the form of Alumina I. Precipitation and Subsequent Calcination of Products in the System Aluminum Sulphate - Sodium Aluminate-Water". J.A. Lewis, C.A. Taylor. JAppl. Chem 8, April, 1958, pg 223.
21. FIGUEIREDO, C.M.C.; "Processo Integrado para a Preparação de Alumina" PI 8305990 de 31.10.1983.
22. FARO JR. A.C.; FIGUEIREDO, C.M.C.; ADAMIS, V.B.; CHLAMTAC, E.B.; "Aluminas para Desidratação de Etanol", I Congresso Brasileiro de Pe-

- tróleo, Rio de Janeiro, 1978, Anais, IBP, 1978.
23. VALLE, A.A.F.; DIAS JR., J.F.; "Obtenção de Eteno a partir de Etanol". Relatório Final. Rio de Janeiro, PETROBRÁS/CENPES/DITER 1979. Relatório CENPES nº 463.2.
24. FIGUEIREDO, C.M.C.; RESTINI, F.; LEITE A.B.; "Desempenho de Alguns Catalisadores Nacionais no Processo Claus de Recuperação de Enxofre" 1º Seminário Brasileiro de Catálise - IBP - Rio de Janeiro, Jun 1981.
25. BURNS, R.A.; LIPPERT, R.B.; KERR, K.; "Choose Catalyst Objectively" - Hydrocarbon Processing Nov/1974, pg 181.
26. KOTANIGAWA, T.; YAMAMOTO, M.; UTIYAMA, M.; HATTORI, H.; TONABE, K.; "The Influence of Preparation Methods on the Pore Structure of Alumina" - Applied Catalysis, 1, 185-200 (1981).

FORMAÇÃO DE BUTADIENO A PARTIR DO ETANOL UTILIZANDO
CATALISADOR BIFUNCIONAL DE Al/Zn

. Rodolfo Marcato¹
. Dilson Cardoso²
. José Maria Correa Bueno³

RESUMO

Hidróxidos de alumínio e zinco, com relação molar Al/Zn = 2,4, foram coprecipitados a partir de solução de hidróxido de sódio e solução mista de sulfatos ou nitratos de alumínio e zinco. Estudou-se a influência do pH de coprecipitação e tempo de envelhecimento sobre as características dos coprecipitados e dos compostos obtidos por calcinação. Os materiais foram caracterizados por difração de Raios-X, área específica e teor de íons sulfato. Os óxidos foram submetidos a ensaios de atividade catalítica para transformação do etanol a temperaturas entre 300 e 400°C, os quais são ativos para desidrogenação e desidratação do etanol e quando presente íons sulfato no óxido apresentaram-se também ativos para formação do butadieno.

ABSTRACT

Aluminium and zinc hydroxides were coprecipitated from a solution of sodium hydroxide and a mixed solution of aluminium and zinc sulphates or nitrates (molar ratios Al/Zn = 2,4). We studied the influence of the coprecipitation pH and the ageing time on the final form of the hydroxides and also of the oxides obtained by calcination of these hydroxides. The hydroxides and oxides were characterized by X-ray diffraction, specific surface area, and sulphate ions content. The oxides were subjected to tests for catalytic activity utilizing ranging from 300 to 400°C. The oxides were active for ethanol dehydration and dehydrogenation reactions and, when sulphate ions were present, the oxides were also active in butadiene formation.

1. INTRODUÇÃO

Entre os processos de transformação do etanol em produtos químicos mais nobres, encontra-se o da produção do 1,3-butadieno, utilizado na indústria de borracha sintética. O 1,3-butadieno pode ser obtido a partir do etanol em processos catalíticos de uma ou duas etapas.

Entre os catalisadores descritos na literatura (1 a 5) para obtenção do 1,3-butadieno em apenas uma etapa, os formados a base de ZnO:Al₂O₃ e MgO:SiO₂ são os que apresentam maior atividade.

Quanto aos catalisadores de ZnO:Al₂O₃, Bhattacharyya, S.K. et alii (2) estudaram o efeito da composição Al/Zn na atividade do catalisador, obten-

¹ Engenheiro Químico - Bolsa de Iniciação Científica do CNPq - Processo nº 115212-83

² Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química/UFSCar

³ Professor Assistente do Departamento de Engenharia Química/UFSCar

do a composição de 40:60 (ZnO:Al₂O₃) em peso, como sendo a mais ativa para formação de butadieno. Observaram também que o catalisador obtido a partir do precursor coprecipitado é mais ativo que o catalisador obtido pela mistura mecânica dos óxidos. A literatura apresenta poucas (2 e 4) informações sobre outras características do catalisador ZnO:Al₂O₃, e sobre a influência das condições de preparação em sua atividade catalítica.

O objetivo do presente trabalho é estudar algumas das variáveis (pH, tempo de envelhecimento e natureza dos reagentes) envolvidas no processo de obtenção dos precursores por coprecipitação, e relacioná-las com a atividade do catalisador para formação do butadieno a partir do etanol.

2. PROCEDIMENTO

Foram usados sulfatos de alumínio e de zinco, etanol anidro, nitratos de alumínio e de zinco, todos P.A. (Merck), hidróxido de sódio P.A. (Carlo-Erba) e nitrogênio (super seco, Oxigênio do Brasil).

Os ensaios de coprecipitação foram efetuados em um reator de mistura contínuo com capacidade de 100 cm³, operado a pH e concentração constantes.

A coprecipitação foi efetuada alimentando-se o reator com uma solução aquosa de sulfato ou nitrato de alumínio e zinco (concentrações de Al³⁺ = 0,70M e de Zn²⁺ = 0,29) e uma solução aquosa de hidróxido de sódio (5,5M). A vazão total na alimentação do reator foi de aproximadamente 10 cm³min⁻¹ e variou-se a relação entre as vazões das soluções de Al³⁺ + Zn²⁺ e OH⁻ conforme o valor de pH desejado para coprecipitação. Os ensaios de coprecipitação foram efetuados nos valores de pH 9; 10 e 11, sendo, em seguida, a suspensão envelhecida à temperatura de 30°C sob agitação e pH constantes.

Coletou-se amostras da precipitação à vários tempos de envelhecimento, as quais foram filtradas e lavadas com água destilada até a eliminação de íons no filtrado. Em seguida, as amostras foram lavadas com acetona e secas a temperatura ambiente, sob vácuo.

Os coprecipitados resultantes foram caracterizados através de difração de raios-X (Philips PW 1380/01), medidas de área específica por adsorção de nitrogênio (Instrumentos Científicos CG-2000) e teor de íons sulfato por turbidimetria (Espectrofotômetro Micronal B-295 II).

As amostras dos coprecipitados foram calcinadas em uma mufla com renovação da atmosfera interna, efetuando-se o aquecimento na velocidade de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 550°C e mantendo-se nessa temperatura por

10 horas. Os óxidos resultantes foram caracterizados por difração de raios X, medidas de área específica e atividade catalítica.

A atividade catalítica dos óxidos obtidos foi determinada utilizando-se um microrreator de leito fixo. A aparelhagem usada consta basicamente de uma bomba dosadora, um sistema para medida de fluxo do gás inerte, um microrreator de vidro 'pyrex', um forno de aquecimento a temperatura controlada e uma válvula de amostragem contínua do efluente do reator. As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia a gás, usando-se uma coluna de cromossorb-102 (2,0m de comprimento e 2mm de diâmetro) e hidrogênio como gás de arraste.

O microrreator foi operado nas seguintes condições:

- massa de catalisador $W = 0,50g$
- tamanhos das partículas de catalisador entre 0,149 e 0,105mm
- fluxo de etanol na alimentação $2mlh^{-1}$
- pressão de etanol na alimentação $P = 0,1 atm$
- nitrogênio usado como gás de arraste
- a temperatura do leito catalítico foi variada de 300 a 400°C

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios X

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas dos precursores obtidos a partir de sulfato ou nitrato de alumínio e zinco por coprecipitação e envelhecimento a pH 9; 10 e 11.

Na tabela 1 são mostradas as distâncias interplanares e intensidades relativas de difração de raios X para os seguintes compostos:

- bayerita, hidróxido de alumínio (6)
- composto 'A', de estrutura do tipo da bayerita com pequenas quantidades de íons zinco de composição variável e com relação $Al/Zn > 7,5$ (6)
- composto 'B', com composição $Zn/Al = 1,5$ (6,7) e descrita por Courty et alii (7) como sendo uma fase do tipo hidrotalcita $(M_6^{2+} M_2^{3+} (OH)_4 A^{2-} \cdot 4H_2O)$, sendo $M =$ íon metálico e $A =$ ânion.
- difratograma típico do coprecipitado obtido neste trabalho a partir de nitrato de alumínio e zinco a pH 10.

Os difratogramas dos coprecipitados a pH 9,0 (figura 1-a) e com tempo de envelhecimento até 97 horas, apresentam picos de difração muito difusos e de difícil interpretação. Os coprecipitados a pH 10 e 11 (figuras de 1-b a 1-d), com tempo de envelhecimento superior a 22 horas apre-

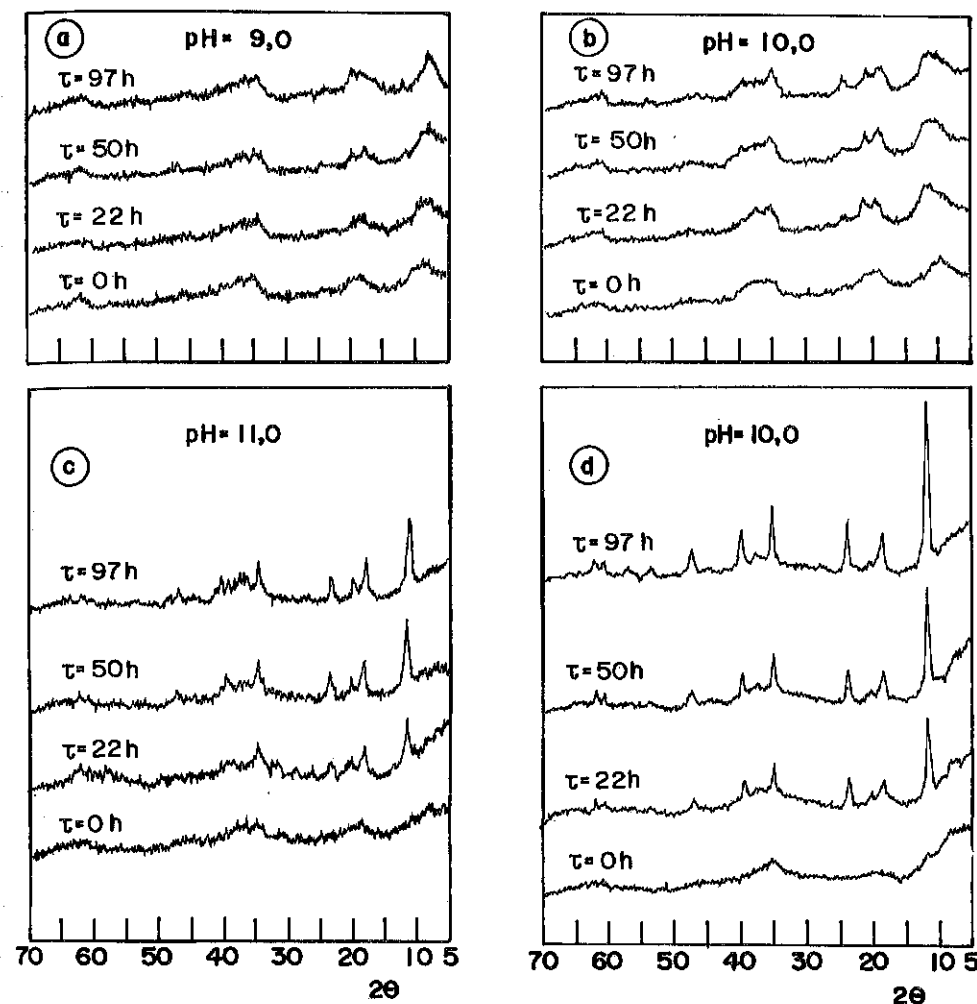


Figura 1. Difratograma das amostras de hidróxidos de alumínio e zinco, coprecipitadas a vários valores de pH e tempo de envelhecimento (τ) - (a), (b) e (c) são coprecipitados obtidos a partir de sulfatos de alumínio e zinco, (d) são coprecipitados obtidos a partir de nitratos de alumínio e zinco. Radiação usada - $CuK\alpha$

sentam picos de difração nas posições características do composto 'B' e dois picos de difração com $d(\text{\AA}) = 4,82$ e $4,37$ que coincidem com os picos mais intensos do composto 'A'. Estas observações tornam-se mais precisas para os coprecipitados mais cristalinos e que evidenciam a presença de duas fases cristalinas, tendo o composto 'B' como fase predominante.

BAYERITA (6)		COMPOSTO 'A' (6)		COMPOSTO 'B' (6,7)		CO-PRECIPITADO*	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
4,730	100	4,82	100	7,65	100	7,54	100
4,380	80	4,37	42			4,81	20
				3,82	26	4,36	6
3,209	30			2,60	66	3,78	30
		2,44	25			2,58	42
		2,39	26			2,40	10
				2,33	28	2,30	26
2,22	50			1,95	16	1,94	17

*co-precipitado obtido a partir de NO_3^- a pH 10 e 50 horas de envelhecimento.

Tabela 1 - Dados de distâncias interplanares (d) e intensidade relativa (I/I_0) dos picos de difração de compostos de Zn/Al coprecipitados.

Nos difratogramas dos coprecipitados observa-se que o aumento do pH de coprecipitação e do tempo de envelhecimento favorecem a sua cristalização. Os difratogramas dos coprecipitados a pH 10, obtidos a partir de NO_3^- e SO_4^{2-} , apresentados nas figuras 1-b e 1-c respectivamente, mostram uma maior velocidade de cristalização para aqueles formados a partir de NO_3^- .

Na figura 2 são apresentados os difratogramas dos produtos da calcinação dos coprecipitados, sendo estes obtidos a partir de sulfato ou nitratos de alumínio e zinco, a diversos valores de pH e tempo de envelhecimento. Os difratogramas são muito semelhantes entre si e apresentam a fase cristalina ZnAl_2O_4 do tipo Spinell(7). Entretanto, esta fase apresenta uma relação molar Al/Zn igual a 2, o que difere de nosso sistema ($\text{Al}/\text{Zn} = 2,4$). Não foi observada a presença de Al_2O_3 ou ZnO cristalinos, quando analisados por difração de raios X e possivelmente a diferença da relação Al/Zn esteja dada por compostos amorfos presentes nestes sólidos.

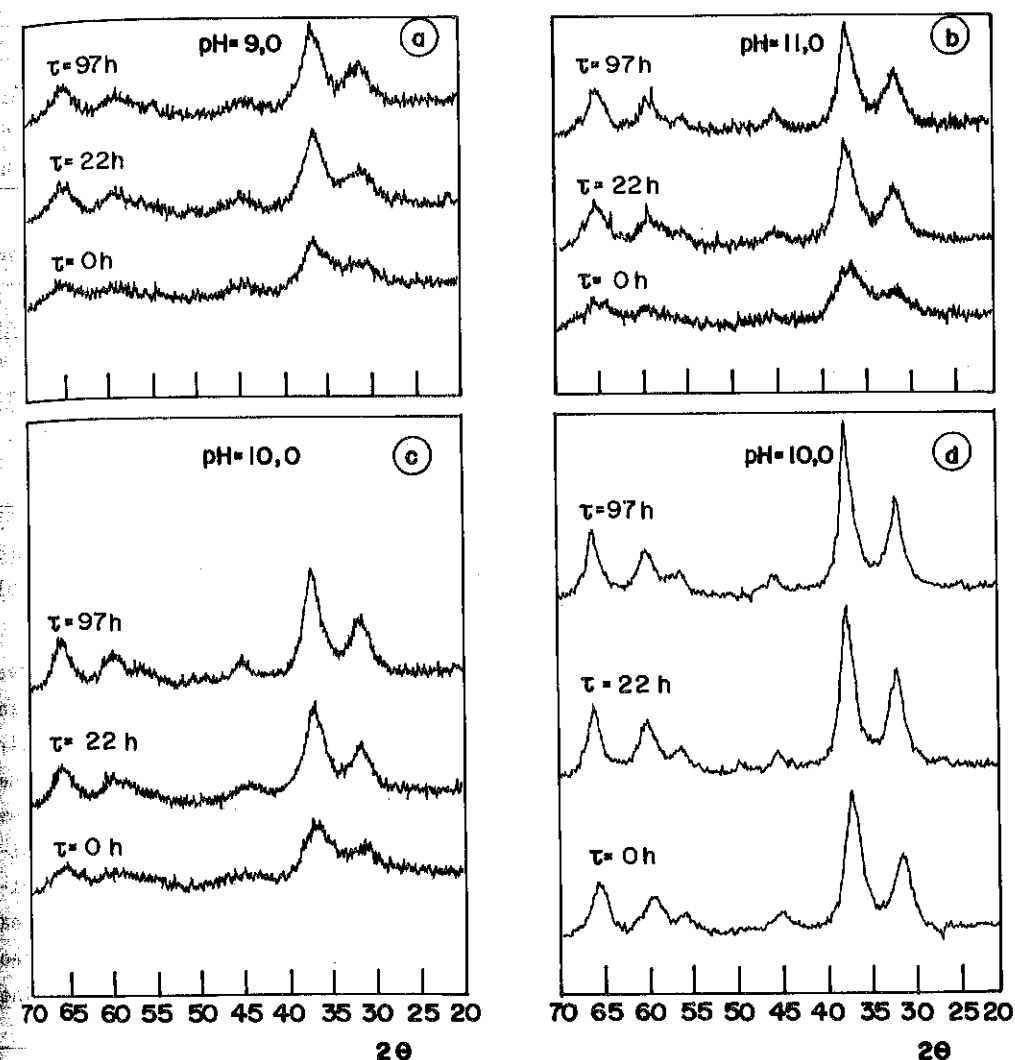


Figura 2. Difratograma das amostras de óxidos obtidos de hidróxidos coprecipitados a vários valores de pH e tempo de envelhecimento (τ) - (a), (b) e (c) os precursores foram obtidos a partir de sulfatos de alumínio e zinco, (d) os precursores foram obtidos a partir de nitratos de alumínio e zinco. Radiação usada - $\text{CuK}\alpha$.

Os coprecipitados obtidos a partir de sulfato de alumínio e zinco em vários valores de pH quando calcinados resultaram em óxidos ' ZnAl_2O_4 ' mais cristalinos que os formados por calcinação dos coprecipitados a partir dos nitratos. Estes resultados parecem evidenciar que a presença de íons SO_4^{2-} no coprecipitado dificulta a cristalização do aluminato de zinco.

Os coprecipitados obtidos a partir de sulfatos ou nitratos a pH entre 9 e 11 com tempo de envelhecimento maior que 22 horas, quando calcinados resultaram em óxidos ' ZnAl_2O_4 ', cujo grau de cristalização independe do tempo de envelhecimento, enquanto que seus precursores apresentam um aumento contínuo do grau de cristalização das fases 'A' e 'B' com o tempo de envelhecimento.

3.2. Teor de íon SO_4^{2-} e área específica

Na figura 3 estão representadas as áreas específicas dos coprecipitados e seus respectivos óxidos em função do pH e tempo de envelhecimento de coprecipitação e, na figura 4, são apresentados os teores de íons sulfato retidos nesses 'óxidos'.

A partir destes resultados observa-se que a grande variação da área específica dos óxidos com o tempo de envelhecimento do precursor ocorre nas primeiras 22 horas de envelhecimento. Os precursores obtidos a partir de sulfato de alumínio e zinco e com o tempo de envelhecimento maior que 22 horas resultaram em 'óxidos' após a calcinação, com área específica em torno de $140\text{m}^2\text{g}^{-1}$ independente do pH de coprecipitação. Comportamento similar foi observado para os 'óxidos' resultantes dos coprecipitados obtidos a partir de nitratos de alumínio e zinco, os quais apresentaram área específica em torno de $120\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Observa-se também que não há uma relação simples da área específica do coprecipitado com o pH e o tempo de envelhecimento.

Os 'óxidos' resultantes apresentaram uma redução do teor de íons sulfato com o tempo de envelhecimento do precursor, atingindo valores praticamente constantes após 22 horas de envelhecimento, sendo que este teor de íons sulfato decresceu com o aumento do valor do pH de coprecipitação.

4. ATIVIDADE CATALÍTICA

Os resultados de conversão do etanol sobre os diferentes catalisadores, de $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (40:60, % em peso), nas temperaturas entre 300 e 400°C são apresentados na figura 5. Os catalisadores testados foram preparados

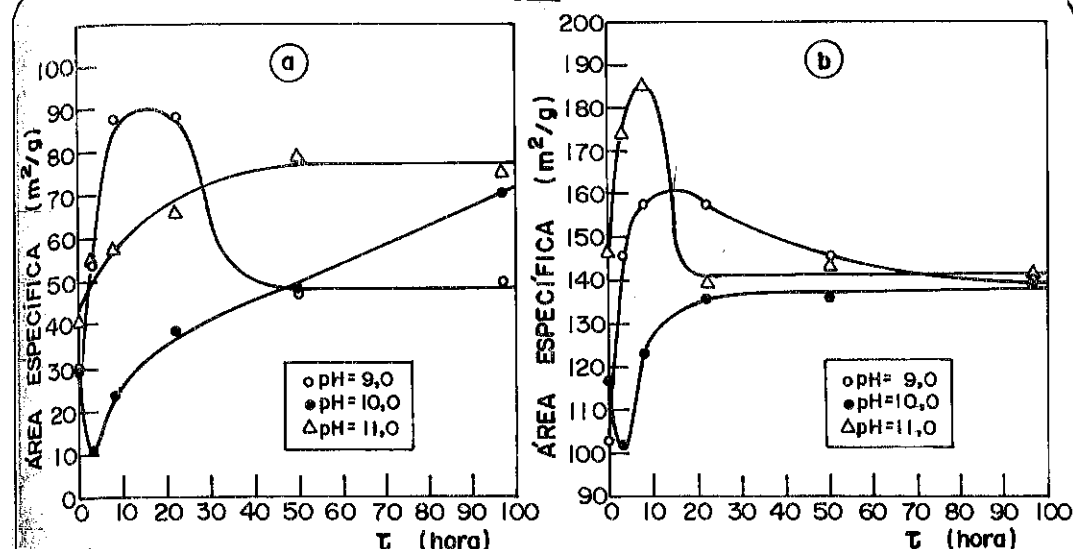


Figura 3. Área específica dos coprecipitados (a) e seus respectivos óxidos (b) em função do pH e tempo de envelhecimento do coprecipitado (τ).

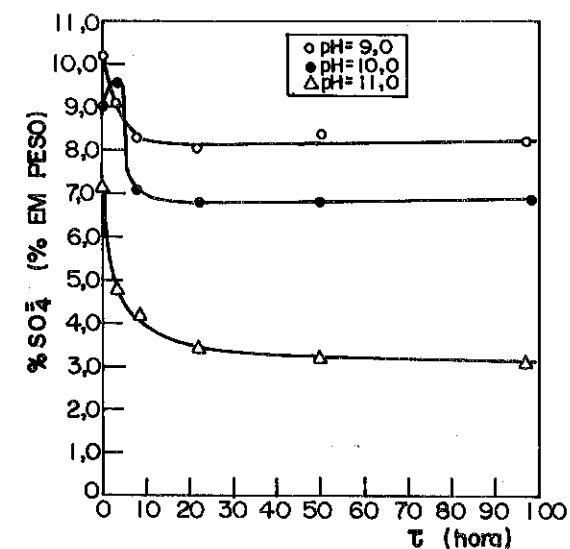


Figura 4. Teor de íons sulfato nas amostras de óxidos em função do pH e tempo de envelhecimento do coprecipitado (τ).

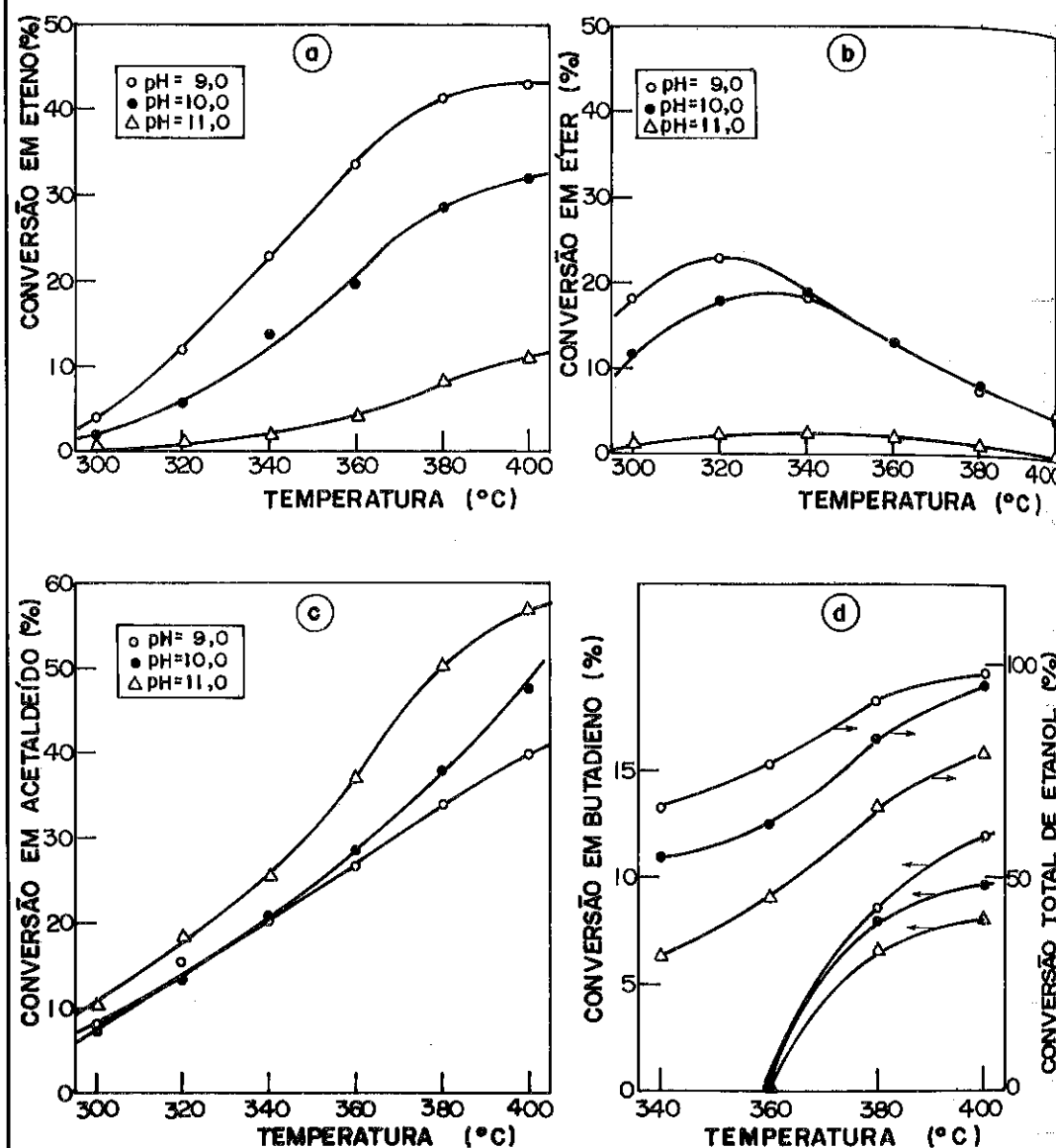


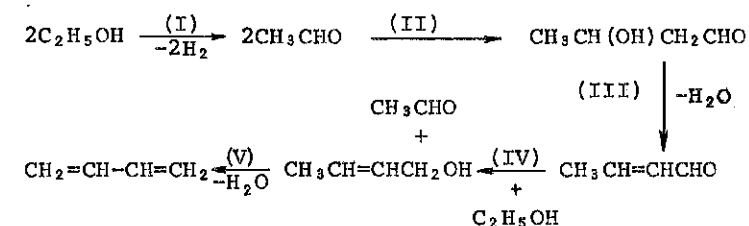
Figura 5. Conversão de etanol para eteno (a), éter etílico (b), acetaldeído (c), butadieno e conversão total de etanol (d) em função da temperatura de reação e pH de coprecipitação do precursor.

por calcinação dos coprecipitados obtidos a partir de sulfato de alumínio e zinco a pH 9; 10 e 11 e a partir de nitrato de alumínio e zinco a pH 10 com tempo de envelhecimento de 22 horas.

Os resultados de conversão de etanol mostram que os catalisadores resultantes dos coprecipitados obtidos a partir de sulfato, são ativos para a transformação de etanol em éter etílico, eteno, acetaldeído e formando butadieno a temperaturas superiores a 360°C . Entretanto, o catalisador obtido a partir de nitrato apresentou-se ativo apenas para formação de acetaldeído e eteno, não havendo a desidratação do etanol para éter etílico mesmo a uma temperatura mais baixa (280°C).

A conversão de etanol em acetaldeído, eteno e butadieno a 400°C em função do teor de íons sulfato retido nos catalisadores $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (40:60) são mostrados na figura 6. Nesta figura, observa-se um aumento da atividade para desidratação do etanol em eteno com o aumento do teor de íons sulfato, evidenciando o aumento da acidez do catalisador(8). A formação de acetaldeído, ao contrário, decresce com o aumento do teor de íons sulfato devido à diminuição de centros básicos.

A sequência de reações para formação de butadieno a partir do etanol sobre catalisador $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (40:60), estudada por Bhattacharyya et alii (4) é representada por:



Segundo esta sequência de reações os resultados experimentais por nós obtidos, mostram que a etapa limitante da reação é a adição do acetaldeído formando acetaldol (II), uma vez que houve significativa formação de acetaldeído que não sofre a reação de adição (figura 6-c). Aparentemente a etapa IV é rápida pois detectou-se crotonaldeído na forma de traços apenas quando há um alto grau de conversão total do etanol. Nestas condições a redução do crotonaldeído pelo etanol é dificultada pela baixa concentração do etanol.

A adição do acetaldeído para formação do acetaldol (II) pode ocorrer em meio ácido ou básico (9). O aumento da atividade observada para formação de butadieno com o aumento da acidez do catalisador nos parece indi-

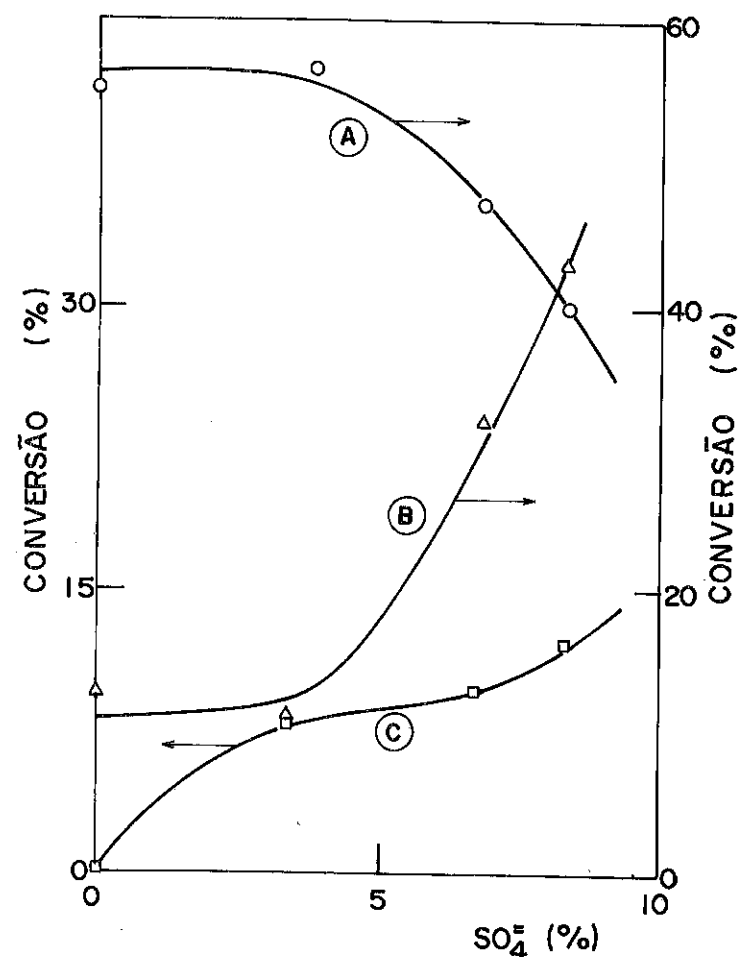


Figura 6. Conversão de etanol a 400 C em função do teor de íons sulfato retido nos óxidos. (A)=acetaldol; (B)=eteno e (C)=butadieno.

car que a adição do acetaldol ocorre em sítios ácidos, os quais são formados devido à presença de íons sulfato.

Os resultados obtidos com o catalisador livre de íons sulfato, mostram que esse catalisador apresenta-se ativo apenas para desidrogenação e desidratação do etanol que correspondem as reações I e III, indicando a ausência de sítios suficientemente fortes para promover a formação do acetaldol.

5. CONCLUSÕES

Com relação a influência das condições de coprecipitação nas características dos hidróxidos e óxidos, tem-se que:

- . O aumento do pH de coprecipitação e tempo de envelhecimento favorecem a cristalização do coprecipitado, formando duas fases cristalinas;
- . os coprecipitados obtidos a partir de nitrato de alumínio e zinco apresentam uma velocidade de cristalização maior que os coprecipitados obtidos a partir de sulfato;
- . os coprecipitados submetidos a calcinação resultam em óxidos, tendo como fase cristalina o ZnAl_2O_4 ;
- . nas primeiras 22 horas de envelhecimento dos coprecipitados, os óxidos resultantes da calcinação apresentam uma grande variação da área específica e teor de íons sulfato. Após as 22 horas de envelhecimento a área específica dos 'óxidos' independe do pH de coprecipitação e tempo de envelhecimento, enquanto que com a variação do valor do pH de 9 a 11, na coprecipitação obtêm-se óxidos com teores de íons sulfato de 8,1 a 3,2% (em peso).

Quanto à atividade catalítica:

- . O composto isento de sulfato apresenta-se ativo apenas para a desidrogenação e desidratação do etanol, enquanto que os compostos $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SO}_4^{2-}$ apresentam-se ativos também para formação do butadieno, tendo-se um aumento dessa atividade com o aumento do teor de íons sulfato;
- . mediante a sequência de reações descrita anteriormente para formação do butadieno(4), tem-se que a etapa limitante da reação é a adição do acetaldol, a qual ocorre em sítios formados pela presença do íon sulfato no aluminato de zinco.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FINEP e ao CNPq pelo auxílio prestado na realização deste trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) CORSON, B.B. et alii. Butadiene from ethyl alcohol. *Ind.Eng.Chem.*, **42**, 359, 1950.
- (2) BHATTACHARYYA, S.K. e GANGULY, N.D. One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed. *J.Appl.Chem.*, **12**, 105, 1962.
- (3) NIJYAMA, H. e ECHIGOYA, E. Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalysts. *Bull.Chem.Soc.Japan.*, **44**, 173, 1971.
- (4) BHATTACHARYYA, S.K. e SANYAL, S.K. Kinetic study on mechanism of the catalytic conversion of ethanol to butadiene. *J.of Catalysis*, **7**, 152, 1967.
- (5) SILVA, R.I. et alii. Condensação catalítica do etanol sobre catalisadores de MgO e MgO-SiO₂. In: 2º Seminário de Catálise. São Paulo, 1983. *Anais.* Rio de Janeiro, IBP, 1983, p. 145-157.
- (6) KRIVORUCHKO, O.P. et alii. Relationships governing the formation of Al-Zn spinel supports obtained from hidroxides. I-Phase composition of coprecipitated hidroxide system. *Kintika i Kataliz.*, **24**, 200, 1983.
- (7) COURTY, Ph. et alii. *J. of Molecular Cat.*, **17**, 241, 1982.
- (8) TANABE, Solid acids and bases. New York, Academic Press, 1970.
- (9) BECKER, H. et alii. *Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum.* pg. 554, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1977.

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CARDANOL

Neuman Solange de Resende*
Martin Schmal*

RESUMO

O Cardanol, mistura de fenóis substituídos, insaturados e saturados, foi hidrogenado à pressão atmosférica com catalisador de Pd/C (5%), em reator semi-contínuo de leito de lama. Com a finalidade de estudar a cinética da reação, foram variadas a concentração do catalisador (10-37 g/l), a vazão de hidrogênio (80-140 l/h) e a temperatura (130°-200°C). Os reagentes e produtos foram caracterizados por espectrometria de RMN e a hidrogenação foi acompanhada pela determinação do índice de iodo e pelas análises por cromatografia gasosa em coluna capilar. Os resultados confirmaram uma cinética global de 1ª ordem, para uma reação consecutiva cuja energia de ativação foi de 4,02 kcal/mol. No entanto, para as etapas intermediárias, o modelo cinético de 1ª ordem não foi satisfatório.

ABSTRACT

Cardanol, a mixture of unsaturated and saturated phenols, was hydrogenated at atmospheric pressure, using Pd/C (5%) catalyst, in a semi-batch slurry reactor. The reaction kinetics was studied varying the temperature (130° to 200°C), catalyst concentration (10 to 37 g/l) and hydrogen flow rates (80 to 140 l/h). The extent of hydrogenation was assessed by iodine value and gas chromatography with glass capillary column. Both the reagents and products were characterized by NMR spectrometry. Results have shown that the overall reaction rate is a first order reaction where the activation energy is 4,02 kcal/mol. Otherwise, the intermediate reaction doesn't follow a first order reaction on paladium catalyst, indicating that the adsorption of different species is more pronounced on this catalyst.

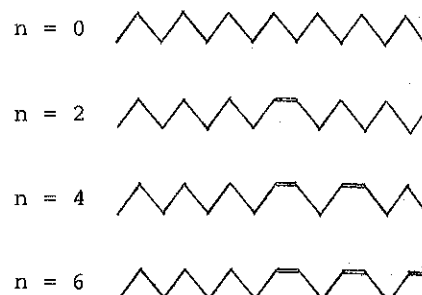
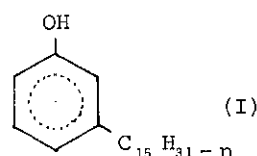
INTRODUÇÃO

Cardanol representa uma mistura de fenóis com substituição no anel

COPPE/UFRJ

na posição meta, por uma cadeia normal com quinze carbonos, na qual varia o grau de insaturação. É obtido por destilação do líquido extraído da casca da castanha de caju (L.C.C.). Esse líquido corresponde a uma das maiores fontes de ocorrência natural de fenóis, podendo ser utilizado na síntese de inúmeros compostos, tais como: resinas, plastificantes, inseticidas, reveladores fotográficos, anti-oxidante para gasolina, tintas e vernizes.

A composição química do cardanol (I), determinada por MURTHY et alii (1), apresenta quatro componentes que variam apenas no grau de insaturação: o trieno, o dieno, o monoeno e o saturado.



TYMAN (2), confirmando posteriormente a presença desses constituintes, por cromatografia gasosa, determinou sua composição percentual.

A hidrogenação catalítica dessa mistura, que produz o 3-pentadecilfenol, já foi realizada com emprego de catalisadores de níquel e paládio, a médias pressões (1), (3), (4). MADHUSUDHAN e colaboradores (5) fizeram um estudo cinético, utilizando um hidrogenador de PARR, com pressões entre 100 e 200 psig, temperatura entre 100° e 160°C e catalisadores de níquel. Foi observado que as constantes de taxa de reação aumentaram com o aumento de temperatura, de pressão e, também, de massa de catalisador. A reação foi dita de primeira ordem e consecutiva, sendo apresentado um mecanismo onde não foram considerados os efeitos de adsorção.

O objetivo do presente trabalho foi a determinação do comportamento cinético e do mecanismo da reação de hidrogenação do cardanol, utilizando catalisador comercial de paládio (5% Pd/C), à pressão atmosférica. E também, verificar a influência das variáveis sobre a hidrogenação, bem como sobre a distribuição dos produtos de reação.

2. PROCEDIMENTO

A aparelhagem utilizada consta de três sistemas distintos: o da des-

tilação, onde é obtido o cardanol a partir do L.C.C., o da ativação, constituído do forno elétrico e da célula de ativação, para redução do catalisador e, finalmente, o da reação, onde ocorre a hidrogenação. O esquema da aparelhagem é mostrado na Figura 1.

O reator utilizado é do tipo leito de lama, semi-contínuo, com capacidade de 380 ml, sendo usado para todas as corridas experimentais um volume de 130 ml de cardanol.

Inicialmente o líquido é colocado no reator, aquecido até a temperatura desejada, com agitação magnética. Nesse momento, introduz-se o catalisador ativado com auxílio de uma corrente de hidrogênio. Ajusta-se a vazão do gás, marcando-se aí o início da reação (tempo zero).

A amostragem é feita em intervalos regulares de tempo, utilizando-se uma seringa de vidro adaptada ao reator. As amostras são imediatamente filtradas à vácuo para separação do catalisador.

O acompanhamento da reação foi feito por determinação de índice de iodo pelo método R-K (ASTM, D 1541-60) e análise por cromatografia gasosa, usando coluna capilar de SILAR-10.

3. RESULTADOS

Inicialmente foram estudadas as influências de algumas variáveis para definir o regime cinético na hidrogenação do cardanol em fase líquida.

Variaram-se as concentrações de catalisador, medindo-se a taxa de variação do índice de iodo em função do tempo, mantendo-se constantes a temperatura (150°C) e a vazão de hidrogênio (140 l/h). Foram utilizadas concentrações de catalisador de 10, 20, 30 e 37 g/l, conforme resultados mostrados na Figura 2. Observou-se um aumento da taxa de reação com o aumento da concentração de catalisador de 10 g/l a 30 g/l. Acima de 30 g/l, a taxa de reação praticamente permaneceu constante, indicando que os efeitos de difusão são predominantes. Para as demais experiências, manteve-se a concentração de 30 g/l.

Devido ao sistema semi-batelada, a influência do fluxo de hidrogênio foi estudada variando-se as vazões de entrada de hidrogênio e mantendo-se a temperatura constante em 150°C. Na faixa de vazões estudadas, 80-140 l/h, a taxa permaneceu praticamente constante. Em função disso, escolheu-se para as demais experiências uma vazão de 100 l/h.

Estudou-se a cinética da reação nas temperaturas de 130°, 150°, 180° e 200°C, medindo-se a conversão com o tempo de reação, tanto através do índice de iodo como da composição dos produtos. Os resultados são mostra-

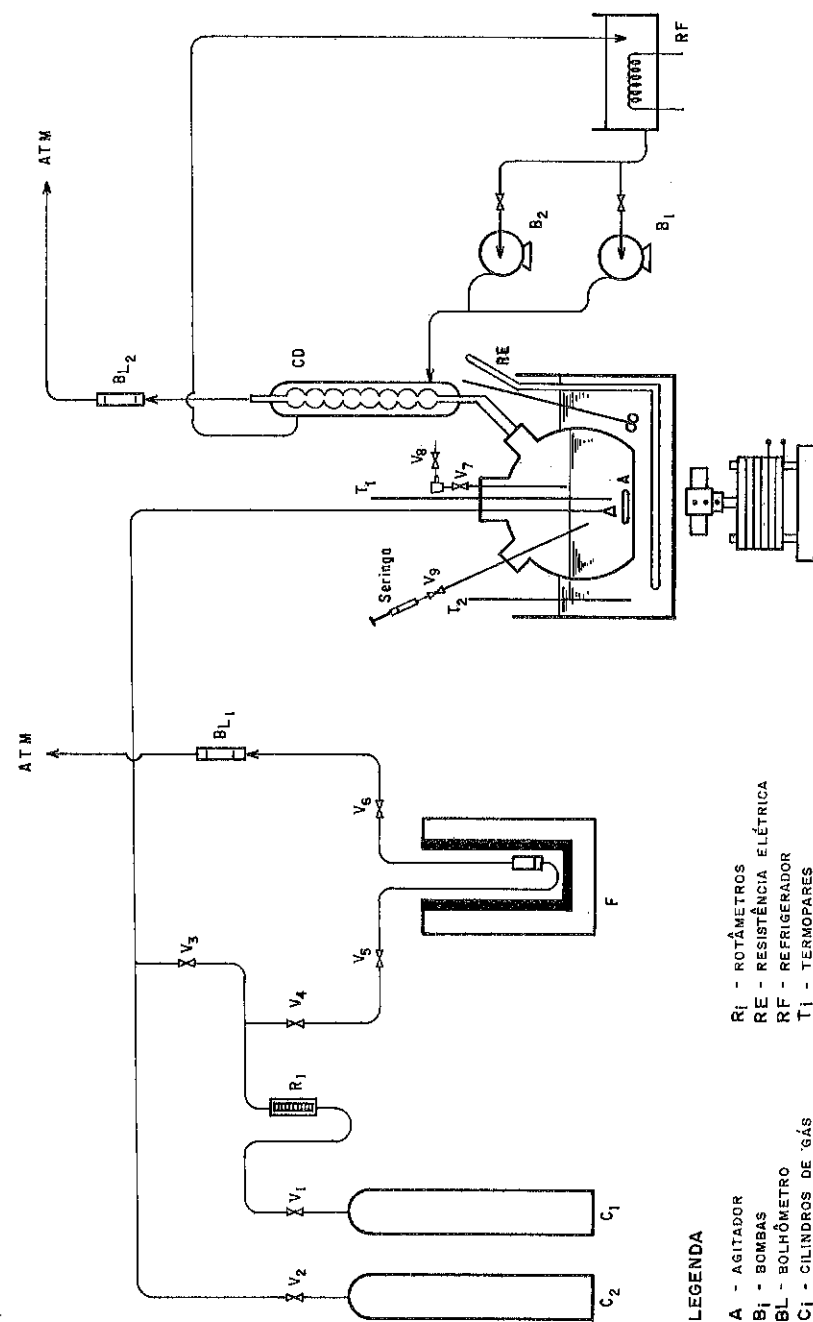


FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DA APARELHAGEM

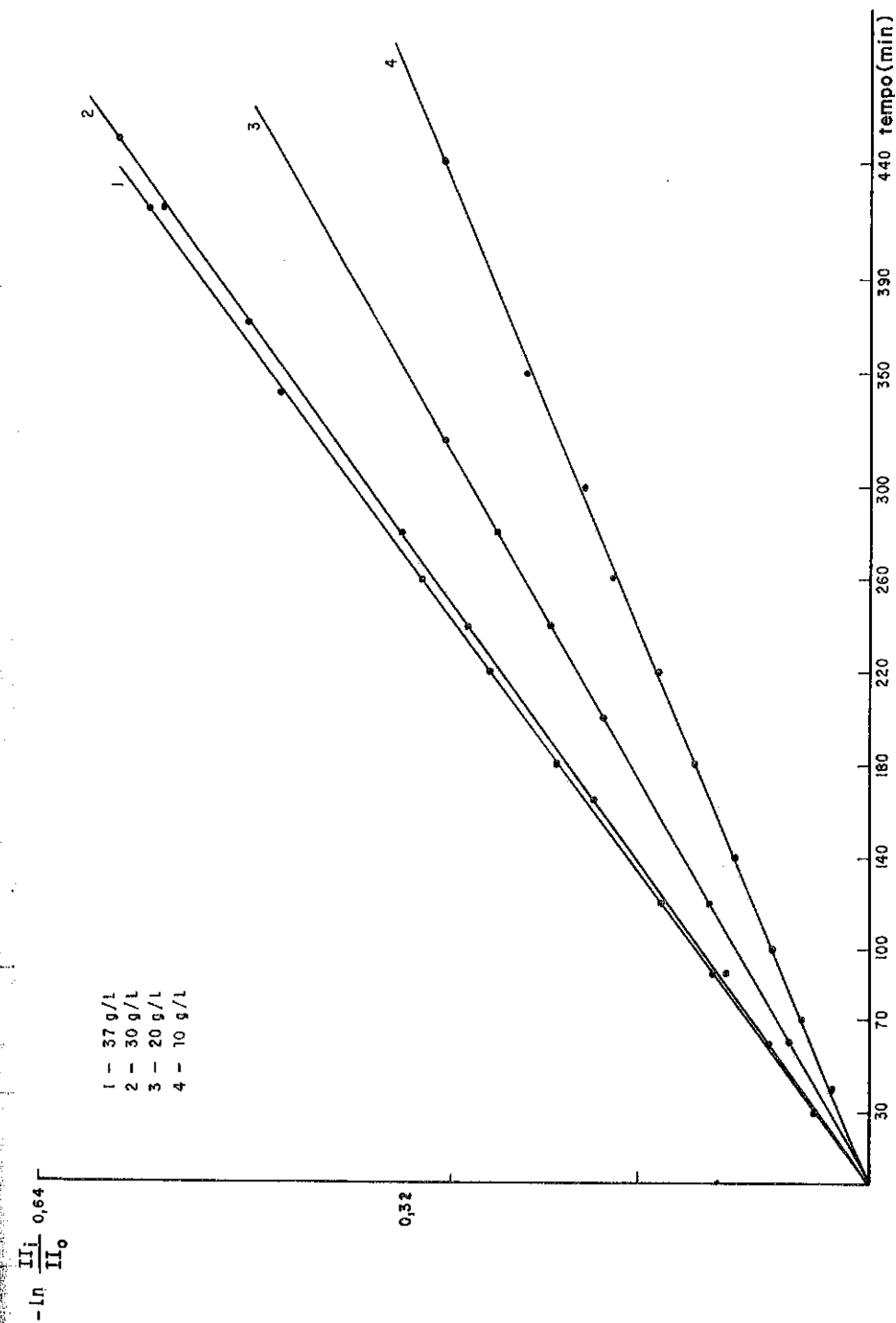


FIGURA 2 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

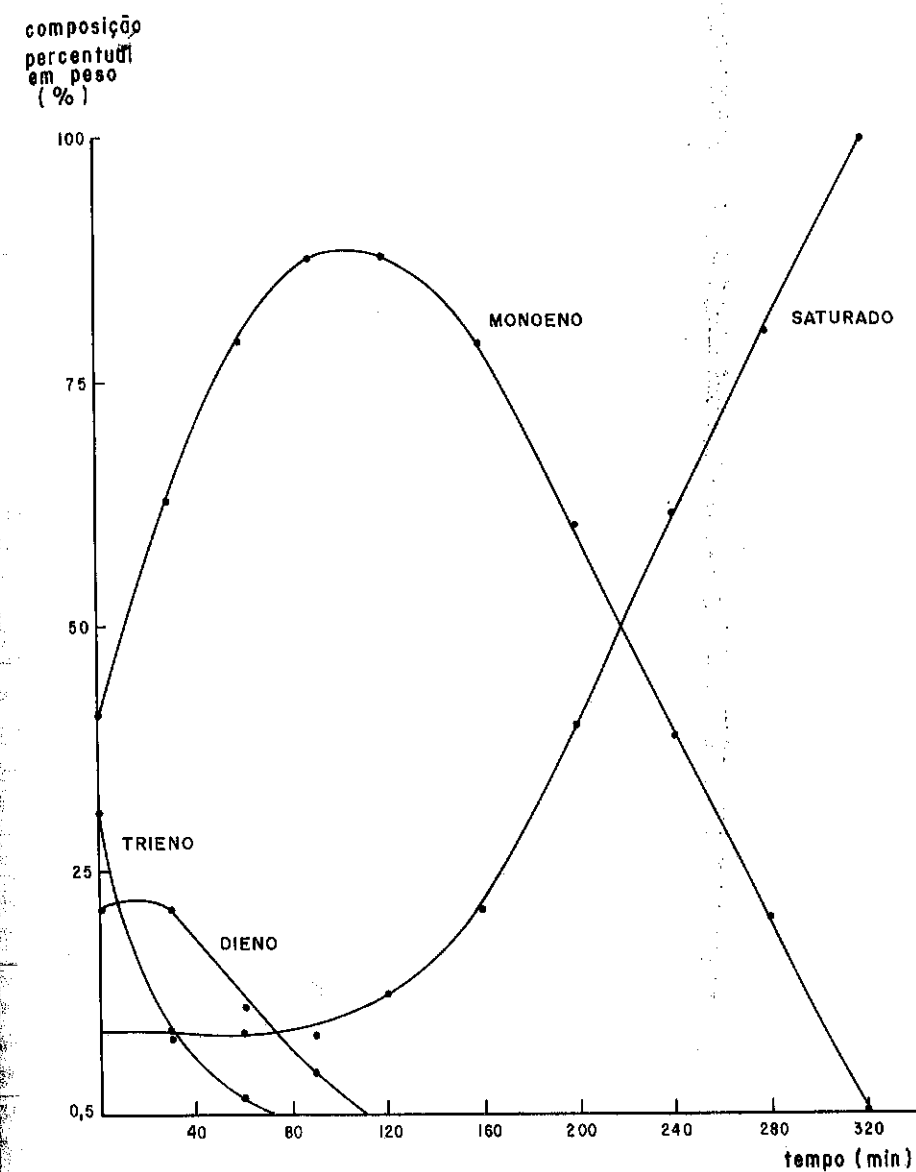
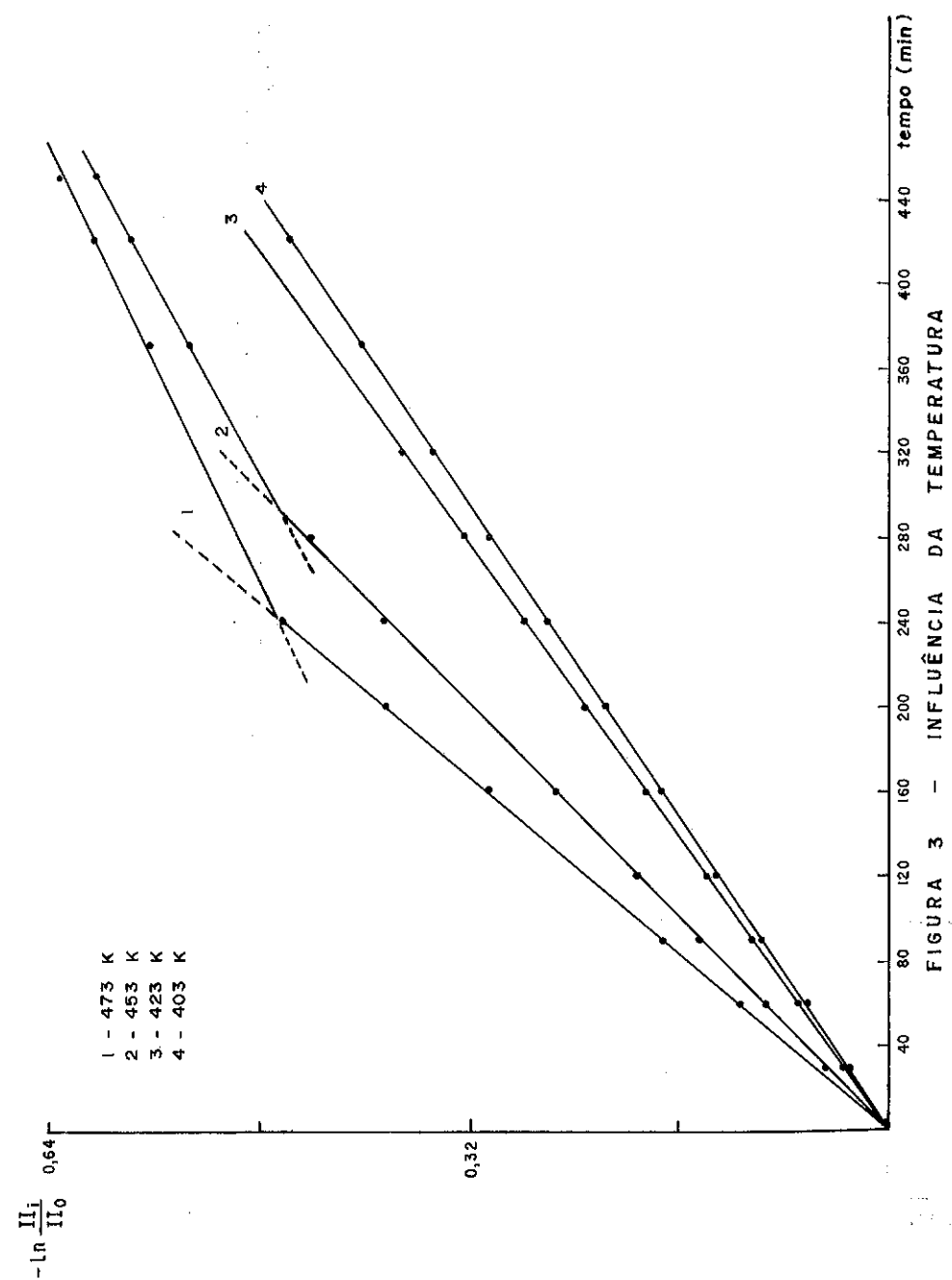


FIGURA 4 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS PRODUTOS
($T = 453 \text{ K}$, $V_{H_2} = 100 \text{ L/h}$, % Cat = 30 g/L)

dos nas Figuras 3 e 4. A hidrogenação foi acompanhada por espectrometria de RMN e de massa (Figuras 6 e 7).

4. DISCUSSÃO

4.1. Efeito da Concentração de Catalisador

Os resultados mostrados na Figura 2 indicam que a taxa global de reação aumenta com a massa de catalisador, na faixa estudada. Observou-se que a taxa tende a um valor constante para concentrações acima de 30 g/l.

ALMEIDA (6) e SOUZA AGUIAR (7) estudando a hidrogenação do 2-etilhexenol mostraram que para esse mesmo tipo de reator, o efeito observado é semelhante, porém, para concentrações acima de 20 g/l a influência da difusão é predominante. Ou seja, a transferência de hidrogênio do seio do líquido para a superfície catalítica é que controla a reação a partir deste valor. MADHUSUDHAN et alii (5), na hidrogenação do cardanol com catalisador de Ni-Raney, verificaram, igualmente, que a taxa aumenta com a concentração de catalisador, porém seus resultados não permitem concluir a zona de efeitos difusivos, mostrando apenas que para 2% de catalisador, o regime é cinético. Os resultados do presente trabalho mostram, contudo, que o regime cinético pode ser atingido com concentrações até 3% de catalisador em relação ao volume total.

4.2 - Efeito da Vazão de Hidrogênio

Os resultados indicam que, nas condições de vazão estudadas, a taxa global de reação não sofreu alterações, indicando que há equilíbrio na solubilidade do hidrogênio e que o meio reacional está totalmente saturado com este gás. Desse modo os efeitos difusivos sobre a taxa global de reação são aparentemente desprezíveis. Estes resultados confirmaram as faixas estabelecidas anteriormente por ALMEIDA (6). MADHUSUDHAN et alii (5), estudando essa hidrogenação sob condições de alta pressão, investigaram o efeito da agitação sobre a taxa de reação. Mostraram, igualmente, que os efeitos difusivos não eram significativos para a faixa estudada.

4.3 - Influência da Temperatura

Inicialmente, baseando-se numa reação de primeira ordem, determinaram-se os valores de $\ln II/II_0$ versus t para diferentes temperaturas (ver Figura 3). Observaram-se linhas retas confirmando que os resultados satisfazem a uma cinética global de 1ª ordem e que, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da taxa. A Tabela 1 mostra o efeito da temperatura sobre a velocidade específica de reação. Utilizando a equação de Arrhenius, determinou-se uma energia de ativação de 4,02 kcal/mol e um fator de frequência de $0,14 \text{ min}^{-1}$, variando-se a temperatura entre 130°C e 200°C , con-

forme Figura 5.

Eq. de Arrhenius = $\ln k = \ln k_0 e^{-E/RT}$				
T(°C)	T(K)	$10^3/T(K)^{-1}$	$k \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	$-\ln k$
200	473	2,11	1,92	6,2554
180	453	2,20	1,60	6,4378
150	423	2,36	1,16	6,7593
130	403	2,48	1,09	6,8216

TABELA 1 - Dados Experimentais para o Cálculo da Energia de Ativação

MADHUSUDHAN et alii (5) observaram comportamento semelhante trabalhando a pressões bem mais altas e variando a temperatura entre 100°C e 160°C . Nestas condições encontraram uma energia de ativação entre 5,05 e 6,57 kcal/mol e fatores de frequência de 1,88 a $19,64 \text{ min}^{-1}$. Conclui-se que o efeito da pressão acelerou a reação, aumentando o fator de frequência. Os resultados, à pressão atmosférica, confirmaram, como mostra o gráfico da Figura 5, um baixo valor para a energia de ativação. SATTERFIELD (8) sugere que para baixos valores da energia de ativação, os efeitos difusivos poderiam predominar. Estes, no entanto, foram eliminados através da variação dos parâmetros, massa de catalisador e vazão de hidrogênio, verificando inicialmente. O valor encontrado representa, portanto, a energia de ativação aparente global onde predominam os efeitos cinéticos.

O modelo cinético proposto por MADHUSUDHAN e colaboradores (5) é baseado numa reação em série do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, onde A é o trieno, B o dieno, C o moneno e D o saturado. As velocidades específicas intermédias estão reunidas na constante global de reação. Eles mostraram que este modelo, sem adsorção das espécies ativas, satisfaz seus resultados experimentais. Porém, com o catalisador de paládio, o modelo não foi confirmado para as etapas intermediárias, indicando que as diferentes espécies podem estar adsorvidas.

Os resultados obtidos por cromatografia capilar, mostrados na Tabela 2 e Figura 3, indicam etapas sucessivas de reação. Inicialmente o trieno desaparece, fazendo com que o dieno atinja um máximo. Com a redução do dieno, o moneno alcança sua concentração máxima, iniciando a for-

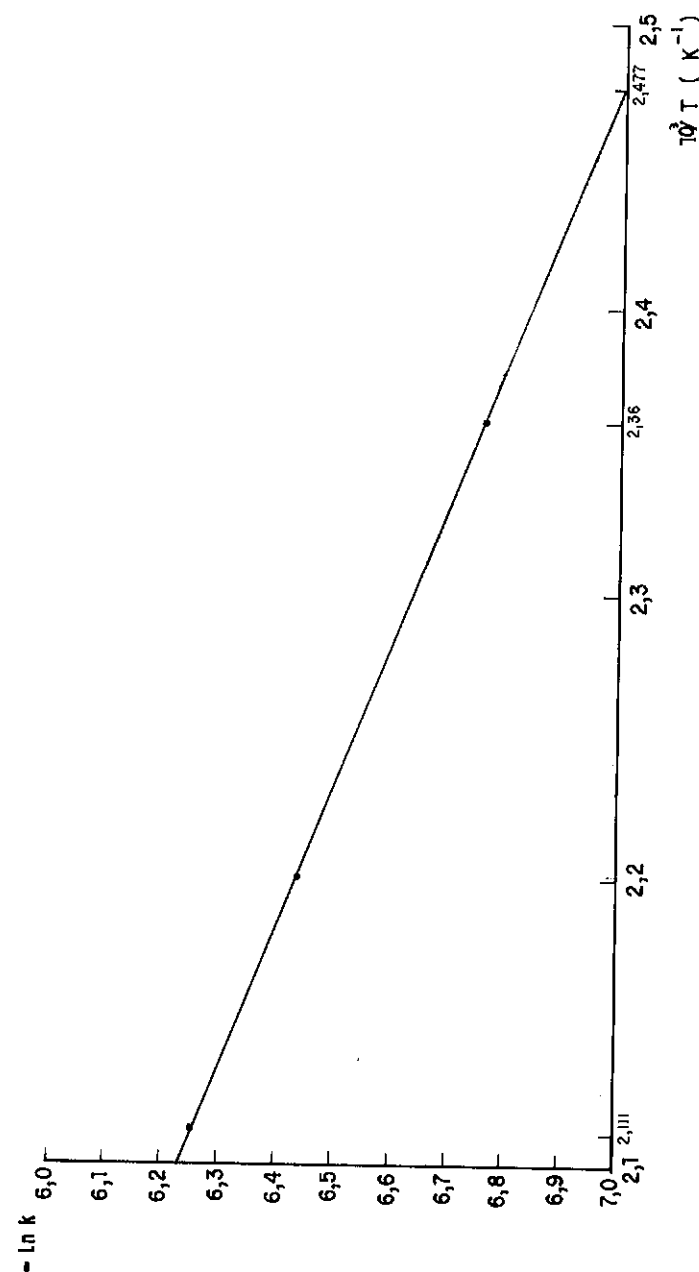


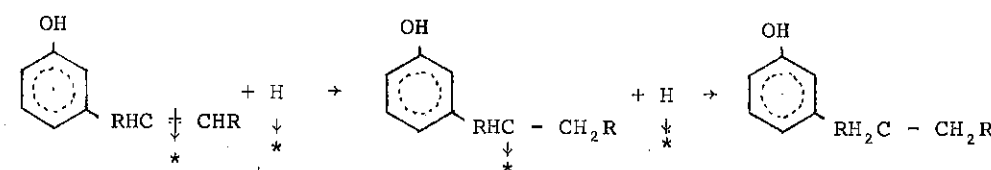
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EQUAÇÃO DE ARRENIUS

nação do saturado, até a conversão total.

t (min)	C _t	C _D	C _M	C _S (gmol/l)
0	0,955	0,641	1,253	0,246
30	0,262	0,648	1,941	0,235
60	0,049	0,371	2,444	0,217
90	-	0,136	2,700	0,243
120	-	-	2,686	0,391
160	-	-	2,433	0,642
200	-	-	1,858	1,214
240	-	-	1,192	1,875
280	-	-	0,714	2,350
320	-	-	0	3,059

TABELA 2 - Concentração Molar dos Componentes do Cardanol ao Longo da Hidrogenação
($\bar{T} = 453 \text{ K}$, $C_{\text{cat}} = 30 \text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{Hz}} = 100 \text{ l/h}$)

Observou-se que o catalisador de Pd/C mostrou-se bem mais ativo que o de níquel Raney e bem mais seletivo para os insaturados. Foi verificado também que o desaparecimento do dieno e do monoeno, ou a formação do saturado, praticamente independem da ordem de reação, variando linearmente com o tempo de reação. Além disso, o fato do saturado só se formar após o desaparecimento total das tri e di olefinas sugere um mecanismo onde as espécies reacionais se encontram adsorvidas em π , e posteriormente em σ , como é mostrado abaixo.



As equações das taxas, seguindo o modelo de Langmuir, para esse caso, podem ser representadas por:

$$\left(\frac{dC_T}{dt} \right) = \frac{k_1 K_1 C_T^n}{(1 + \sum K_i C_i)^*}$$

$$\left(\frac{dC_D}{dt} \right) = \frac{k_1 K_1 C_T^n - k_2 K_2 C_D^m}{(1 + \sum K_i C_i)}$$

$$\left(\frac{dC_M}{dt} \right) = \frac{k_2 K_2 C_D^m - k_3 K_3 C_M^p}{1 + \sum K_i C_i}$$

$$\left(\frac{dC_S}{dt} \right) = \frac{k_3 K_3 C_M^p}{1 + \sum K_i C_i}$$

*onde $K_i C_i$ diz respeito às espécies adsorvidas.

4.4. Caracterização dos Reagentes e Produtos

A espectrometria de RMN foi utilizada para melhor caracterizar o cardanol, antes e depois da hidrogenação. Fazendo uma avaliação conjunta dos dois espectros, observa-se a redução do multiplete na região 1,76 - 2,90 ppm (Figura 6), características de prótons olegínicos e hidroxilas, a um singlete largo em 5,3 ppm (Figura 7), correspondendo à hidroxila. Outra redução observada foi a do multiplete da região 1,76 - 2,90 ppm (Figura 6) a um triplete em 2,66 ppm (Figura 7), que caracteriza a saturação de duplas e a existência de grupo metilênico ligado ao núcleo fenólico. O multiplete aromático na região de 6,50 - 7,20 ppm, em ambos os espectros, correspondente a quatro prótons, indica que o anel permanece intacto após a saturação da cadeia.

Resultados semelhantes foram encontrados por MADHUSUDHAN et alii (5) para a hidrogenação do cardanol, usando catalisador comercial.

5. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que, na hidrogenação do cardanol, o catalisador de paládio suportado em carvão é muito ativo e permite hidrogenar completamente os insaturados, mesmo sob condições de pressão atmosférica.

A cinética global da reação é de primeira ordem, cuja energia de ativação é 4,02 kcal/gmol, com fator de frequência de 0,14 min⁻¹. Comparando estes resultados com os obtidos à alta pressão (5), conclui-se que a in-

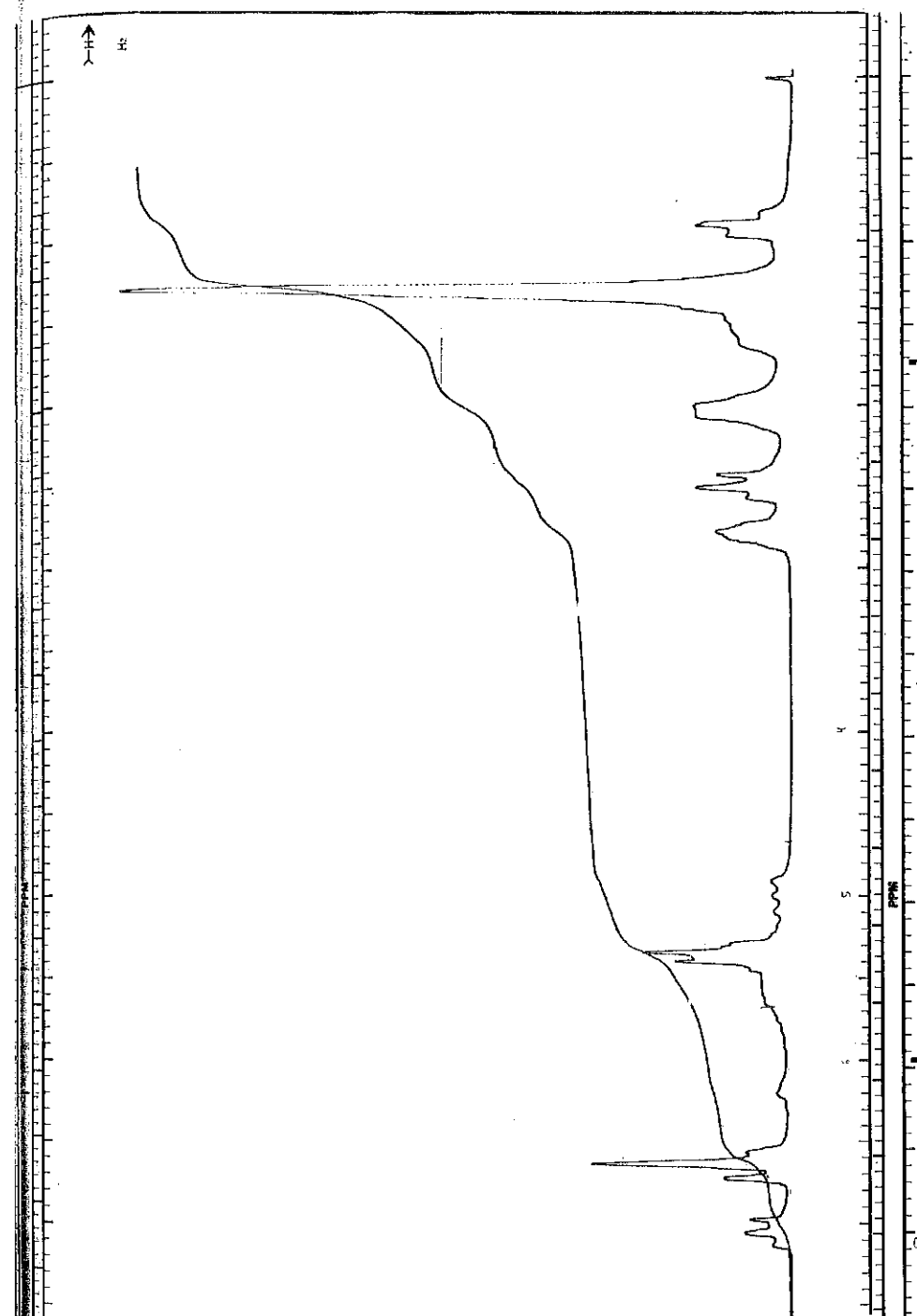


FIGURA 6 - Espectro de RMN do Cardanol Técnico (LCC destilado)

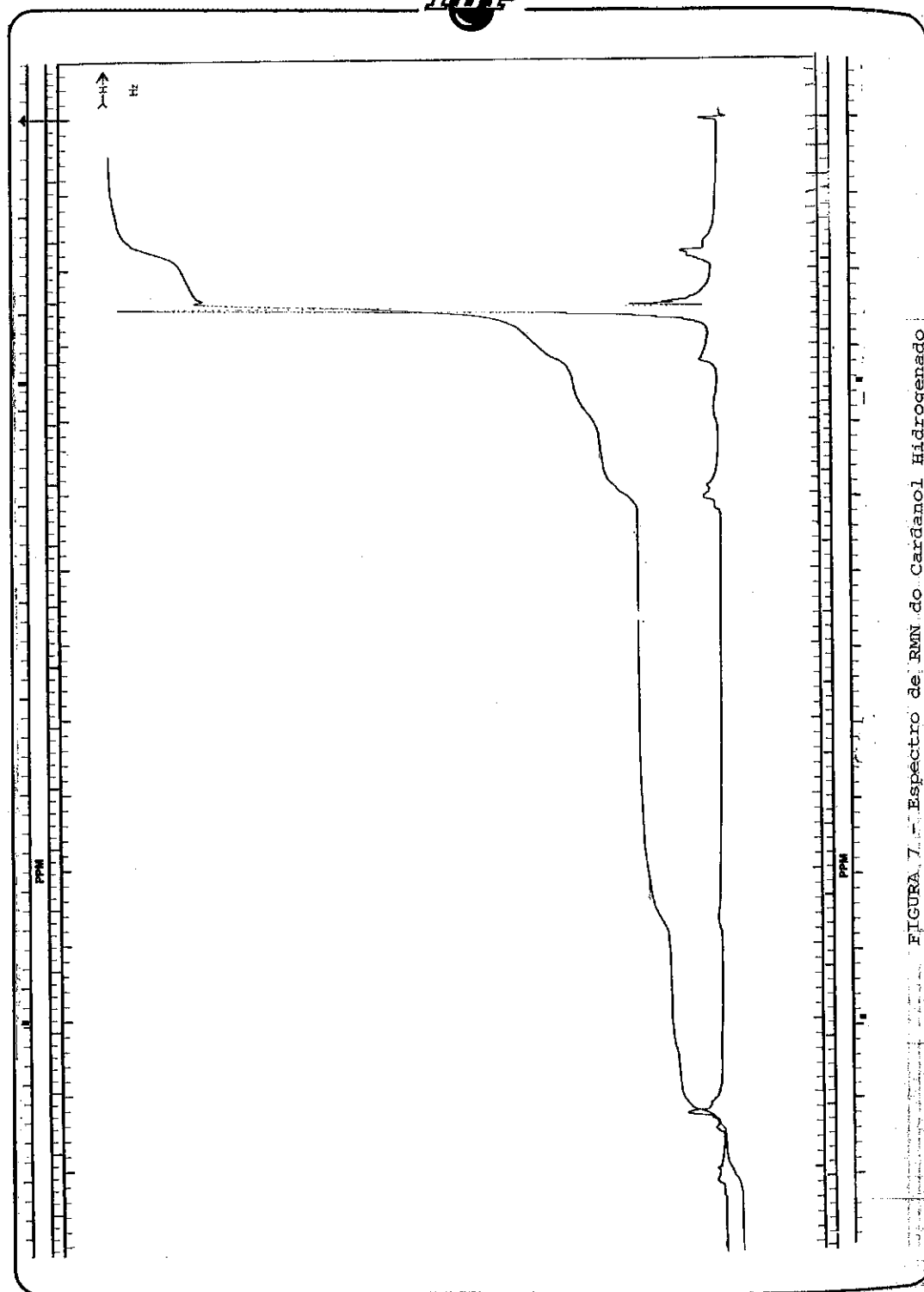


FIGURA 7 - Espectro de RMN do Cardanol Hidrogenado

fluência da pressão incide somente sobre o fator de frequência.

Os modelos cinéticos testados permitem concluir que as transformações sucessivas dos insaturados obedecem a uma reação consecutiva, onde as espécies reacionais encontram-se adsorvidas pelas duplas ligações.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MURTHY, B.G.K., SIVA SAMBAN, M.A. & AGGARWAL, J.S., Journal of Chromatogr., 32, 519 (1968).
- (2) TYMAN, J.H.P., J. of Chromatogr., 138, 97 (1977).
- (3) SLETZINGER, M. & DAWSON, C.R., J. Amer. Chem. Soc., 78, (11) 5675 (1956).
- (4) MADHUSUDHAN, V., SUNDARA RUMHIAH, M., BHOJRAJ NAIDU, N. & SIVA SAMBAN, M.A., Indian J. of Tech., 11, 347 (1973).
- (5) MADHUSUDHAN, V., SIVA SAMBAN, M.A., VADYESWARAN, R. & BHAGAWANTHA RAO, M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, 625 (1981).
- (6) ALMEIDA, J.L.G., Efeito de Suportes e de Combinações Metálicas na Hidrogenação Seletiva do 2 Etil Hexen-2 al. Tese de M.Sc., Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1983.
- (7) SOUZA AGUIAR, E.F. & SCHMAL, M., Estudo Sobre a Hidrogenação Catalítica Seletiva de 2 Etil-Hexen-2 al em Reator de Leito de Lama. Tese de M.Sc., Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1979.
- (8) SATTERFIELD, C.N., Heterogenous Catalysis in Practice. 1 ed. New York, McGraw-Hill. Inc., 1980.

. Robert Kunin¹

RESUMO

Por sua natureza de compostos insolúveis altamente reativos, as resinas de troca iônica estão sendo empregadas industrialmente como uma classe única de catalisadores heterogêneos para um grupo de importantes reações. Tais reações incluem a inversão de sacarose, epoxidação de óleos, alquilação de fenóis, hidratação de olefinas e, mais recentemente, a produção de metil-terci-butil eter (MTBE) um importante aditivo para combustíveis. Este trabalho descreverá (1) a estrutura destes catalisadores heterogêneos particularmente, (2) métodos de emprego para reações típicas, (3) suas vantagens básicas sobre os catalisadores homogêneos convencionais.

ABSTRACT

By their very nature as highly unsoluble but very reactive crosslinked polyelectrolytes, ion exchange resins can and are being employed industrially as a unique class of heterogeneous catalysts for a host of important reactions. These reactions include the inversion of sucrose, epoxidation of oils, alkylation of phenols, hydration of olefins, and an important fuel additive. This paper will describe (1) the structure of these unique heterogeneous catalysts, (2) methods of employing them for typical reactions and (3) their basic advantages over the more conventional homogeneous catalysts.

INTRODUCTION

One of the most fascinating and intriguing aspects of chemistry is the area of catalysis.

Well over a century ago J.J. Berzelius, one of the founders of modern chemistry, observed that the course of some chemical reactions was influenced by the presence of certain substances which were unaltered in the process. The influence or "force" that these substances exhibited on the course of reactions was called catalysis (Greek: loosen) by Berzelius who reasoned that certain "forces" had to be "released" before certain reactions could proceed perceptibly.

Many of the more important industrial and biological chemical processes would normally proceed at infinitely slow rates of reaction were it not for the "magic" of catalysis. Certain substances, known as catalysts, are able to increase chemical reaction rates without being altered as a result of the reaction.

¹ Engenheiro Químico Consultor Internacional para a Rohm and Haas Co. - Philadelphia - EUA.

These catalysts do not change the ultimate nature of the reaction. They merely alter the speed with which the chemical reaction takes place. In other words, they do not influence the thermodynamics or equilibria of chemical reactions. Their function is one of influencing the kinetics of the reactions. The term catalyst cannot be defined in terms of composition and is best defined by its behaviour. The following criteria are usually considered as defining a catalyst:

1. While influencing the rates of a reaction, the catalyst remains unchanged chemically.

2. A small amount of catalyst is all that is required for it to function.

3. The catalyst does not alter the equilibrium of the reaction.

There are but few chemical processes that would be of value to industry were it not for the phenomenon of catalyst. The ability to produce and to make available at reasonable costs on a worldwide basis such critical chemicals as ammonia, nitric acid, sulfuric acid, synthetic polymers, etc... is the result of discoveries that various substances can act as catalysts for the chemical reactions upon which these products are based.

The role of catalysis does not limit itself to the world of industrial chemistry. Most of the chemical reactions upon which biological processes are based depend upon very complicated catalytic processes. In the case of the biological processes, the catalytic agents are known as enzymes. The ability of living organisms to digest food, to derive energy from food, to synthesize life-required compounds, etc... are all dependent upon reactions catalyzed by enzymes.

There are many substances that can act as catalysts for chemical reactions. These range from simple inorganic compounds which can be synthesized in the laboratory to the extremely complicated organic enzymes which can only be found in living systems. Although there are but few areas of chemistry that have been studied as exhaustively as the phenomenon of catalysis, our fundamental understanding of the mechanism by which catalysts function is still quite vague. For example, the synthesis of ammonia from molecular hydrogen and nitrogen, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, which depends upon the catalytic properties of a particular crystalline form of iron oxide containing minor quantities of aluminium and potassium oxides, has been studied by the most eminent of chemists for more than half a century. However, the fundamental function of the catalyst still eludes us. Current theory suggests that the catalyst provides a lower energy path for the reaction than is required by the uncatalyzed reaction.

In spite of our lack of understanding the fundamental mechanism of catalysis, much information has been amassed that permits one to relate the chemical and physical properties of certain substances to their ability to catalyze various reactions. For example, some reactions are catalyzed by acidic substances whereas some reactions require basic substances as catalysts. There are other reactions that are catalyzed by the surfaces of metals in their elemental form. Catalytic properties, however, are not limited to acids, bases and metals. Various salts, organo-metallic complexes, and a host of such solids as the carbons, aluminas, etc... also have catalytic properties for various reactions. The choice of catalysts for various reactions is based primarily upon past experience and oft-times is based upon a trial and error approach.

On a number of occasions, frustration over many abortive attempts to find a suitable catalyst for a reaction has been overcome by a "last effort" attempt to try whatever chemical that was handy on the chemist's shelf.

The catalysis of various reactions may be conducted homogeneously or heterogeneously. In the case of the former, the catalyst is dissolved in the reaction mixture. In the latter case, the function of the catalyst depends upon contact of the reactants at the surface of the catalyst. Some reactions can be catalyzed by either type of catalyst system.

Catalyst by means of ion exchanges has been the subject for more than half a century. It is of interest to note that the effective acidity of the cation exchange complex of the soil measured in terms of its catalytic effect on the hydrolysis or inversion of sucrose solutions. In other words, the overall effective acidity of soil suspensions was measured years ago by their catalytic activity. Although pH measurements might now be considered a more direct measure of acidity, a half century ago, polarimetry (a means for measuring sucrose inversion) was considerably far more advanced than the measurement of pH. Whereas the catalytic activity of ion exchange systems for sucrose inversion was studied many years ago as a means for measuring acidity, half a century later, we now find the sugar industry employing the catalytic activity of ion exchange resins for production invert sugar sirups from sucrose containing liquors.

During the past half century, catalysis by means of ion exchange resins evolved slowly and its progress followed that made generally in the field of heterogeneous catalysis. In many instances, the role of ion exchange in heterogeneous catalysis was primarily one of the rationalizing the function and possible mechanism of such heterogeneous catalysts as the aluminas, carbons, and the various aluminosilicates.

In other words, the ion exchange properties of the aluminosilicate, carbon, and the alumina surfaces were found to account for the catalytic properties of these solids.

The petrochemical industry is probably one of the largest consumers of ion exchangers as catalysts in the use of the natural clays, synthetic aluminosilicates, and the synthetic zeolites in the cracking of petroleum and for various hydroforming and hydrocracking operations in the manufacturing of gasoline and other petroleum by-products. The current large-scale usage of the aluminosilicates as catalysts in petrochemical operations has led to the amassing of much information relating the ion exchange properties of these materials with their catalytic properties.

The successful use of the inorganic ion exchangers has led to the use of ion exchange resins as catalysts because these materials offered opportunities to achieve catalytic properties that could not be realized with the inorganic ion exchangers. This historical development parallels the transition from the inorganic ion exchangers to the ion exchange resins for most ion exchange applications.

In selecting an ion exchange as a catalyst for a particular reaction one usually is attempting to replace some soluble acid or base that has previously been employed in a homogeneously catalyzed reaction. This desire to consider an ion exchange resin over soluble acids or bases is dependent upon several basic advantages in employing ion exchange resins as catalysts in heterogeneously catalyzed systems. These advantages are based on (1) the fact that there are now available ion exchange resins whose acidities and basicities are equal in strength to soluble mineral acids and bases such as H_2SO_4 , and $NaOH$ and (2) the fact that these properties can be exploited in heterogeneous catalytic systems. The advantages of the heterogeneous catalysis using ion exchange resins over the comparable homogeneously catalyzed systems using soluble acidic or basic catalysts are as follows:

1. The ion exchange resin catalyst is readily separated from the product of the reaction.
2. The product of the reaction is not contaminated by the ion exchange resin catalyst and therefore requires little or no further purification.
3. The ion exchange resin catalyzed system is usually more selective than the homogeneously catalyzed systems.
4. The ion exchange resin catalyst usually results in higher yields and less by-product formation.
5. The ion exchange resin catalyst can be re-used many times.
6. The ion exchange resin system is less corrosive than the comparable

homogeneously catalyzed systems involving such acids as hydrochloric and sulfuric acids.

7. The ion exchange resin heterogeneously catalyzed reactions are usually more readily controlled than the homogeneously catalyzed reactions.
8. The reaction products of the ion exchange resin catalyzed reactions do not require neutralization as is normally required with the use of soluble acid or base catalysts.
9. In many instances, the use of the heterogeneous ion exchange resin catalysts results in lower overall costs than those encountered with soluble catalysts.
10. Because they are more readily controlled, the ion exchange resin heterogeneously catalyzed reactions are generally considered safer than the corresponding homogeneously catalyzed reactions.

Although ion exchange resin catalysis does not involve any ion exchange reactions, it is most interesting to note that many basic considerations involving the use of ion exchange resins as catalysts are quite similar to those involving the use of the same products for reactions involving the exchange of ions. For example, the overall rate mechanism for both applications are diffusion-controlled reactions. Temperature limitations are also approximately the same. Further in many aspects, the engineering required for catalysis and ion exchange are also quite similar. With respect to engineering considerations, as in the case of ion exchange applications, the catalyst systems can be conducted in batch-type and columnar-type reactors. Although batch-systems are but rarely used for ion exchange operations because of equilibrium considerations, batch-type reactors (or stirred reactors) are commonly employed in catalysis since the equilibrium nature of most catalytic reactions is such that there exists but little advantage for columnar over batch operations.

GENERAL CONSIDERATIONS

The major problems with which one is concerned in the application of ion exchange resins as catalysts are (1) the selection of the proper ion exchange resin and (2) the optimum conditions for their use. These problems, however, are not unique for ion exchange resin catalyst systems. They are encountered in all areas of catalysis. In many respects, the choice of an ion exchange resin as the catalyst for a particular reaction depends upon criteria not unlike those employed for selecting an ion exchange resin for ion exchange operations. Although there are some notable exceptions, ion exchange catalysis is primarily limited to those reactions that are catalyzed by either acids or bases. In this respect, one first considers the use of an ion exchange resin as a catalyst after

having available to him the knowledge that the reaction he wishes to catalyze can be catalyzed by either an acid or base. With this basic information, the choice between an anion exchange resin and a cation exchange resin becomes obvious since the former in the hydroxide or free amine state is a base and the latter in the hydrogen form is an acid.

Having made a choice between an anion exchanger and cation exchange resin, one can narrow the choice to a further degree. For example, since there are available both weak and strong acid ion exchange resins as well as weak and strong base anion exchange resins, one can select the cation or anion exchange resin that corresponds to the acid or base strength desired for the catalytic reaction.

The above-noted reasoning still does not result in the selection of the optimum ion exchange resin. Further consideration must be given to such factors as particle size, crosslinkage, and pore structure.

With respect to these factors, one must carefully consider the nature of the reaction. If the reaction that is to be catalyzed is to be conducted in an aqueous solution or a solution of high dielectric strength (highly polar medium such as methyl alcohol), one will probably not require a macroreticular ion exchange resin and will probably find the microreticular ion exchange resin (gel-type ion exchanger) to be the preferred catalyst. To zero in on crosslinkage and particle size of the ion exchange resin will probably require some experimentation. However, since diffusion plays an important role in ion exchange catalysis, one may relate these variables with the molecular weight of the reactants and product of the reaction. For example, if the reactants and products are of a high molecular weight, an ion exchange resin catalyst of low crosslinkage and small particle size will be preferred. This reasoning does not imply that larger particles of a more highly crosslinked ion exchange resin would be ineffective. It would only be less efficient and would require a higher temperature to obtain the same efficiency. Tables 1 and 2 describe the effects of particle size, temperature and crosslinkage on the catalytic efficiency of a gel-type (microreticular) sulfonic acid ion exchange resin for the inversion of sucrose in water.

Should one be considering the use of an ion exchange resin for catalyzing a reaction in which the medium (gas or liquid) is non-polar (low dielectric constant), one must then select the proper macroreticular ion exchange resin. The choice of a macroreticular ion exchange resin for catalyzing reactions in non-polar media is analogous to the need for the use of similar ion exchange resins for ion exchange operations in similar media. Table 3 describes the difference in catalytic activity between a macroreticular and microreticular ion exchange resin in a medium of low

dielectric strength. The data require little explanation. Because of the diffusion-controlled nature of ion exchange catalyzed reactions and the low diffusion rates encountered with macroreticular ion exchange resins in media of low dielectric strength, one requires the surface areas and pore structures of the macroreticular ion exchange resins to obtain the necessary overall catalytic activities.

TABLE 1

Effect of Particle Size and Temperature on Catalysis⁽¹⁾
of a Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin
(Amberlite IR-120)

Particle Size, mm.	0.91	0.32	0.16
Temperature, °C.	Catalyst Efficiency		
30	0.32	0.45	0.48
40	0.60	0.42	1.10
50	1.10	1.80	2.15
70	2.80	4.80	5.80

(1) Esterification of ethyl alcohol and acetic acid.

TABLE 2

Effect of Porosity and Functionality of Macroreticular Cation
Exchange Resin on Catalysis of Sucrose Inversion

Functionality	Crosslinking %	Reaction Rate Constant		
		25° C.	X10 ⁴ 50° C.	75° C.
RSO ₃ H	1	7.6	100	—
RSO ₃ H	4	5.2	110	—
RSO ₃ H	10	0.7	26	117
RSO ₃ H	15	—	3	49
RSO ₃ H	20	—	0.7	23
RCOOH	2	—	—	50
RCOOH	5	—	—	9

TABLE 3

Comparison of Catalytic Activities of Macroreticular
and Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange
Resins for Esterification Reaction
(Methacrylic Acid + Isobutylene at 0° C.)

Reaction Time (Hours)	Per Cent Conversion	
	Amberlyst 15 ⁽¹⁾	Amberlite IR-120 ⁽²⁾
1	17	0
2	32	0
3	42	0
5	53	0
6	57	0
7	59	0
24	—	5 (25° C)

(1) Macroreticular

(2) Macroreticular

Although ion exchange resins in either the hydrogen form (cation exchangers) or the hydroxide form (anion exchangers) may be used for any acid or base catalyzed reaction, they are generally considered ideal catalysts for reactions such as hydrolysis, condensation, addition, esterification, dehydrohalogenation, dehydration, ammonolysis, alcoholysis, ester interchange, and alkylation reactions. The major disadvantage to the use

of ion exchange resins as heterogeneous catalysts concerns their overall temperature stability. As is the case for general ion exchange resin operations, cation exchange resin catalysts are limited to temperatures below 125°C and anion exchange resin catalysts to temperature below 60°C. For short periods of time, the maximum temperatures may be increased to 150°C and 90°C, respectively.

PROPERTIES OF AMBERLITE AND AMBERLYST ION EXCHANGE RESINS COMMONLY USED AS CATALYSTS.

Properties of Amberlite and Amberlyst ion exchange resins commonly used as catalysts are summarized in Tables 4 and 5. Ion exchange resins having a macroreticular structure are preferred over the microreticular or gel-type ion exchange resins for many catalytic reactions, especially those carried out in nonpolar media. However, for reactions catalyzed in aqueous or polar liquids, it is common to find the gel-type ion exchange resins to be better suited than the porous, high-surface-area, macroreticular ion exchange resins.

TABLE 4 Properties of Macroreticular (Gel-Type) Amberlite Ion Exchange Resin Catalysts
(All products, except where specified, 20-50 mesh)

Ion Exchange Resin	Skeletal Structure	Ionic Functionality	Cross-linkage, % DVB	Moisture Content	Ion Exchange Capacity meq/g meq/ml		Typical Catalytic Applications
Cation Exchange Resins							
Amberlite IR-118(a)	Styrene-DVB	RSO ₃ H	4-5	58	5.0	1.5	Sucrose Inversion, Esterification
Amberlite IRF-66(H) (100-325 mesh)	Styrene-DVB	RSO ₃ H	8	46	5.0	1.9	Epoxidation
Amberlite IR-120(a)	Styrene-DVB	RSO ₃ H	8	46	5.0	1.9	Esterification, Epoxidation
Amberlite IR-124	Styrene-DVB	RSO ₃ H	12	39	5.0	2.2	Hydration of olefins
Amberlite IRC-84	Acrylate-DVB	RCOOH		46	10.5	3.5	Partial sucrose inversion
Anion Exchange Resins							
Amberlite IRA-400	Styrene-DVB	Quaternary		45	3.8	1.4	Aldol Condensation
Amberlite IR-45	Styrene-DVB	Primary & Secondary		43	5.8	1.9	Knoevenagel Reaction
Amberlite IRA-68	Acrylate-DVB	Tertiary amine		60	5.6	1.6	Aldol Condensation

(a) Available in low iron content (<15 ppm).

TABLE 5 Properties of Macroreticular Amberlyst Ion Exchange Resin Catalysts
(20-50 mesh)

Ion Exchange Resin	Skeletal Structure	Ionic Functionality	Porosity, %	Surface Area, meter ² /g	Ion Exchange Capacity meq/g meq/ml		Typical Catalytic Applications
Cation Exchange Resins							
Amberlyst 15	Styrene-DVB	RSO ₃ H	32	45	4.6	1.8	Alkylation
Amberlyst XN-1005	Styrene-DVB	RSO ₃ H	42	130	3.4	1.5	Anhydrous Esterification
Amberlyst XN-1010	Styrene-DVB	RSO ₃ H	47	570	3.3	1.0	Transvinylation
Amberlyst XN-1011 ^(b)	Styrene-DVB	RSO ₃ H	24	28	4.2	1.2	High Temperature Hydration
Anion Exchange Resins							
Amberlyst A-26	Styrene-DVB	Quaternary	27	28	4.4	1.0	Aldol Condensation
Amberlyst A-27	Styrene-DVB	Quaternary	51	65	2.6	0.7	Aldol Condensation
Amberlyst A-21	Styrene-DVB	Tertiary Amine	48	25	4.8	1.3	Nitrile hydrolysis

(b) Amberlite XN-1011 is a newly developed macroreticular cation exchange resin for catalytic and non-aqueous applications requiring a resin with unusual thermal stability.

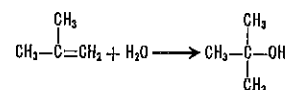
Although the anion exchange resins have catalytic activity for base-catalyzed reactions, their commercial use has essentially been precluded of their poor thermal stability and high cost. In essence, catalysis by ion exchange resins has been limited to acid-catalyzed reactions using the strongly acidic sulfonic acid cation exchange resins.

TYPICAL REACTIONS CATALYZED BY ION EXCHANGE RESINS

The following are typical examples of chemical reactions catalyzed by ion exchange resins.

HYDRATION

Amberlite IR-120 and Amberlite IR-124 have been used with excellent results for the hydration of isobutylene to form t-butyl alcohol at a temperature of about 90-100°C:



The same ion exchange resin catalysts can also function as dehydration catalysts.

One of the most dramatic examples of ion exchange catalyzed reactions is the direct hydration of propylene using a sulfonic acid cation exchange resin such as Amberlyst 15 to form isopropyl alcohol. The Deutsche Texaco AG plant is described in figure 1 and in the following description:

The mixture of liquid water and gaseous propylene is fed to the top of the reactors. Both phases are fed to the reactor simultaneously and in the same direction. The process water is recycled from the alcohol purification section but is first deionized by means of ion exchange. Some of the water is cooled (6) used to quench the reactor and the bulk metered (7) into the reactor. Propylene is pumped from a pressure container to an intermediate vessel (12) through a pump (13) and then into the process water stream and fed to the reactors (10) (4 ion exchange resin catalyst beds) as a vapor/liquid mixture. The aqueous alcohol and residual gas are passed to a high pressure vapor/liquid separator (14) and via a heat exchanger (8) to a low pressure separator. From there the crude isopropyl alcohol is sent to a distillation plant for purification. The optimum water/propylene molar ratio was found to be 12.5-15.0/1. A temperature range of 130°-150°C and a pressure of 60-100 atmosphere were found to be most effective.

Under optimum conditions a conversion of the propylene was found to be 75% per pass.

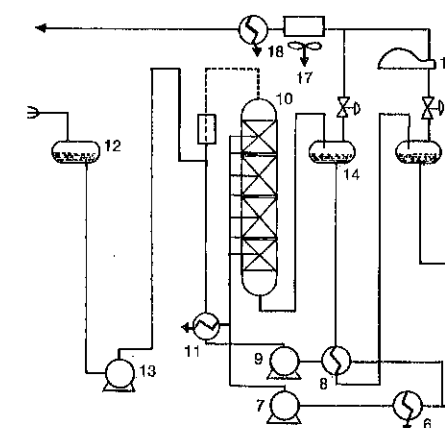


FIGURE 1—Schematic sketch of reactor for hydration of propylene to isopropyl alcohol.

Deutsche Texaco has expanded their operations employing a similar system for the production of secondary butyl alcohol.

With increased interest in non-lead chemical gasoline additives, the use of ion exchange resins for the catalytic synthesis of alcohols and methyl tertiary butyl ether (MTBE) has expanded considerably.

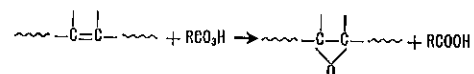
ALKYLATION

Whereas the previous hydration reaction could be catalyzed effectively by a gel-type or microreticular ion exchange resin such as Amberlite IR-124, alkylation of aromatics such as toluene and phenol with reactants such as isobutylene or propylene require a macroreticular sulfonic acid catalyst such as Amberlyst 15 for efficient and effective operation. These reactions heretofore have been catalyzed homogeneously by BF_3 and H_2SO_4 and have required considerable rectification and purification steps to recover the desired alkylated product. When the Amberlyst 15 is employed as the catalyst, the "work-up" of the product requires but the "flashing off" of the unreacted low boiling reactants from the higher boiling alkylated aromatic. For example, nonyl and octyl phenols can now be produced quite simply in high purities and very economically with the aid of Amberlyst 15 (U.S. Patent 3,027,052, May 29, 1962).

EPOXIDATION

The use of a sulfonic acid cation exchange resin such as Amberlite IR-120(H) for the epoxidation of natural fats and oils with various per-

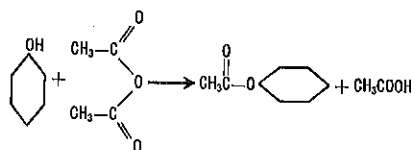
acids,



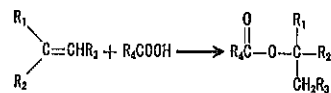
is now practiced widely throughout industry. The reaction is an example in which the gel-type sulfonic acid cation exchange resin, Amberlite IR-120, is preferred over the macroreticular sulfonic acid cation exchanger, Amberlyst 15. The pore structure of the latter actually retains the reactants and product for too long a period of time and thereby reduces the yield of epoxide and increases the degree of hydroxylation, an undesired side reaction.

ESTERIFICATION

For the esterification of the lower-molecular-weight alcohols and organic acids, Amberlite IR-118 in the acid form is an excellent catalyst under reflux conditions. The same catalyst is also quite effective for the esterification of butyl oleate from butanol and oleic acid. For the formation of esters in anhydrous media, a macroreticular acid catalyst such as Amberlyst 15 is required. The preparation of phenyl acetate by reacting phenol and acetic anhydrous is an example of esterification in anhydrous media:

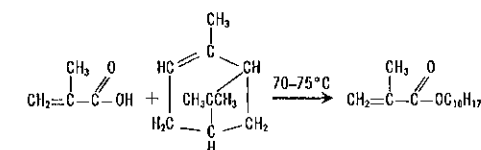


Amberlyst 15 is also an effective catalyst for forming esters by reacting a variety of olefins with various carboxylic acids:



For example, Amberlyst 15 is an effective catalyst for reacting methacrylic acid and isobutylene at temperatures as low as 0°C.

The effect of surface area on the catalytic activity of a series of macroreticular sulfonic acid cation exchange resins can be illustrated using the reaction between methacrylic acid and pinene:



CONCLUSION:

The general nature of heterogeneous catalysis with ion exchange resins, as well as other catalysts, is such that the design of installations cannot be attempted without prior experimentation and study. As in the area of water treatment, as more and more experience in the use of ion exchange resins as catalysts is amassed, the extensive need for prior experimentation and pilot plant studies will diminish. It is unlikely, however, that it will reach the state where catalysis plants will be designed without prior experimentation as is now the state-of-the art in water treatment.

Although essentially in its infancy, ion exchange resin catalysis is a "going proposition" and several large installations have been operating successfully in various areas of the world.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

- PITOCELLI, A.R. Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects. In: Rohm and Haas Company Bulletin.
- HELFFERICH, F. Ion Exchange, In Mc Graw Hill, NY (1962)
- KUNIN, R. Ion Exchange Resins, In R.Krieger Publishing Company (1985)

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL
A ACETALDEÍDO SOBRE CATALISADOR DE FERRO-MOLIBDÊNIO

. Rubens Maciel Filho¹
. José Claudio Moura²

RESUMO

Realizou-se um estudo cinético da oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Óxidos de Molibdênio e Ferro, em reator integral e isotérmico. A coleta de dados cinéticos foi feita na faixa de temperatura de 180-240°C, utilizando-se ar sintético e etanol absoluto à pressão atmosférica, em leito fixo de catalisador com partículas de aço inoxidável. Para interpretação dos dados, adotou-se o mecanismo de reação do tipo Temkin. Admitiu-se que há adsorção do oxigênio molecular em um único sítio ativo. O catalisador de Fe-Mo apresentou melhor desempenho do que os demais conhecidos, verificando-se altas conversões (96%), rendimento total em acetaldeído e boa estabilidade.

ABSTRACT

The kinetic study of ethanol oxidation to acetaldehyde over Iron-Molybdenum Oxide catalyst, has been performed in an integral and isothermal reactor kinetic data collection has been obtained in the range of 180 to 240°C by means of synthetic air and absolute ethanol at the atmospheric pressure in the fixed bed of the catalyst diluted with stainless steel particles. For the interpretation of the data we have used a reaction mechanism of the Temkin type. The proposed mechanism assumes that molecular oxygen is adsorbed in a single active site. The Fe-Mo catalyst exhibits better performance as compared to others known catalysts by showing high conversions (96%), a total yield in acetaldehyde and good stability.

1. INTRODUÇÃO

A indústria álcoolquímica está retomando a sua posição no cenário industrial de países ou regiões que são grandes produtoras de etanol. Muitos produtos álcoolquímicos são produzidos por rotas que passam pelo acetaldeído.

O aperfeiçoamento do processo de obtenção oxidativa de acetaldeído necessita de teste de novos catalisadores, mais baratos, estáveis e eficientes. A etapa inicial é a coleta criteriosa de dados cinéticos que possibilitem determinar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações químicas.

¹Engenheiro Químico, Professor na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Lab. de Desenvolvimento em Proc. Alcoolquímicos (LDPA).

²Engenheiro Químico, Professor Doutor na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Lab. de Desenvolvimento em Proc. Alcoolquímicos (LDPA).

micas, envolvidas, propôr um mecanismo que permita compreender os fenômenos físicos-químicos e determinar a equação da taxa de reação.

Este trabalho informa a respeito do estudo cinético da reação de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de molibdênio e óxido de ferro, com grande estabilidade, atividade e com seletividade total em acetaldeído, dentro das condições experimentais utilizadas. Além disso, o trabalho propõe um mecanismo de reação do tipo Temkin, que interpreta convenientemente os resultados experimentais, permitindo reproduzi-los com erro percentual menor do que 10%.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

A técnica experimental engloba a instalação do reator, o sistema de análise e a caracterização, montagem e ativação do catalisador.

2.1. Instalação do Reator

A Figura 1 apresenta o fluxograma da instalação do reator utilizada para a obtenção dos dados cinéticos. A instalação experimental pode ser operada com boa flexibilidade, permitindo ativar o catalisador, ajustar a concentração da mistura reagente e coletar os dados cinéticos, para reações em fase gasosa à pressão atmosférica.

A mistura reagente é formada por ar sintético, fornecido pela Oxigênio do Brasil, em cilindros com 5,5m³ de ar à 120Kg/cm² e etanol fornecido pela MERK, com 98,4% molar de etanol e 1,6% de água.

O ar sintético, proveniente do cilindro, passa pela coluna de sílica-gel antes de ser conduzido aos saturadores. O fluxo de ar é medido nos rotâmetros R₂ e/ou R₃ e conduzido à serpentina de pré-aquecimento SPA, imersa no banho termostático BTA. Em seguida, o ar é saturado com etanol nos saturadores ST, imersos no banho termostático BTA com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A reposição do etanol nos saturadores é feita com a seringa AE. A medida final da vazão de ar é feita com o rotâmetro de bolha RB. A mistura ar/etanol efluente do saturador é conduzida ao reator RT através de linha aquecida à temperatura de 105°C, para evitar condensação. O by-pass do reator é feito abrindo a válvula V12 e fechando a válvula V11, para direcionar o fluxo diretamente ao cromatógrafo CCT, para análise. A amostragem é feita em válvula aquecida de 6 vias, com loop de 2 cm³. O reator RT opera imerso no banho de fluido térmico BTO e possui uma serpentina SPA para pré-aquecimento da mistura reagente.

A mistura efluente do reator é conduzida em tubulação de aço inoxidável, aquecida à 105°C, para análise no cromatógrafo CCT.

A determinação do perfil longitudinal de temperatura no leito catalítico, é feita pelo deslocamento do termopar TI instalado no poço do reator.

O reator é, na realidade, de secção anular.

Em todas as corridas, a queda de pressão no reator foi inferior a 6 cm CA, como mostraram as medidas no manômetro tubo em U de vidro, MA.

2.2. Sistema de Análise

A determinação da concentração da mistura reagente e da mistura efluente do reator foram feitas no cromatógrafo de gás CCT, com detetor de condutividade térmica, modelo 35375, com válvula de amostragem aquecida, fabricado por Instrumentos Científicos CG. Utilizou-se uma coluna de Porapak Q, com 12 ft de comprimento e diâmetro de 1/8", para a separação dos componentes. Um registrador e um integrador eletrônico do mesmo fabricante, foram utilizados para determinação do cromatograma e das áreas dos picos.

O cromatógrafo operou nas seguintes condições:

- temperatura da válvula aquecida para amostragem: 105°C
- nível de ruído: 10
- vazão de gás de arraste (hidrogênio): 30 ml/min.
- temperatura do vaporizador: 130°C
- temperatura da coluna: 140°C
- temperatura do detetor: 218°C
- corrente do detetor: 150 mA

2.3. Caracterização, Montagem e Ativação do Catalisador

Usou-se um catalisador de oxidação à base de Ferro-Molibdênio, fornecido pela Perstorp do Brasil Ind. e Comércio Ltda.

O catalisador foi quebrado e classificado por análise granulométrica, com tamanho médio de 1mm.

Outras características do catalisador:

- Forma: partícula de forma irregular com esfericidade $\phi \approx 0,54^{(1)}$
- densidade da partícula do catalisador = 0,93 g/cm³
- densidade aparente do catalisador = 0,654 g/cm³
- volume total de poros = 0,547 cm³/g
- área superficial pelo método de B.E.T. = 21,6 m²/g

O leito catalítico é composto do catalisador (14,64% em massa) e de partículas de aço inoxidável (85,36%), como diluente, num total de 3,4143g, formando um leito fixo. A sua montagem, foi feita fixando-se as partículas entre duas placas circulares de aço inoxidável, perfuradas e ajustáveis. O poço do termopar é usado como guia para posicionamento das placas. A placa que suporta a parte final do leito é apoiada por seções de tubo de aço inoxidável. A placa à entrada do leito é mantida firme por enchimento de lã de vidro silanizada.

A ativação foi realizada à temperatura de 300°C, passando-se primeiramente ar sintético à 30 ml/min. por 15 horas, em seguida 100 ml/min, de hidrogênio durante 2 horas, purga com nitrogênio e finalmente 30 ml/min. de ar sintético por 22 horas.

3. COLETA DE DADOS CINÉTICOS

A coleta dos dados cinéticos foi feita obedecendo a uma programação que evita o aparecimento de reações secundárias e o efeito da transferência de massa entre partículas.

Além disso, os dados foram coletados em condições consideradas isotérmicas, sendo feitos os testes de reprodutibilidade.

3.1. Programação da Coleta de Dados Cinéticos

Os dados cinéticos foram coletados nas seguintes faixas de temperatura, relação molar ar/etanol e W/F:

temperatura °C (T) : 180, 200, 225, 240

relação molar ar/etanol (R) : 3, 6, 9, 21.5

$\frac{W}{F} \left[\frac{\text{g catalisador minuto}}{\text{N de mistura reagente}} \right] : 2, 4, 6, 8, 11$

3.2. Isotermicidade do Reator

Em cada corrida de coleta de dados cinéticos, foi determinado o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico. Verificou-se que a diferença entre a maior e a menor temperatura dentro do leito, numa mesma corrida, não ultrapassou 1,8°C, na condição mais severa que correspondeu à temperatura de 240°C com altos valores de R e W/F.

3.3. Teste de Reprodutibilidade

Após completada uma programação de coleta de dados, para uma determinada temperatura, preparava-se o equipamento nas condições operacionais de medida de um dos pontos já determinados, escolhido aleatoriamente. Obteve-se reprodução do valor do ponto medido anteriormente com erro em torno de 1%.

Para a coleta de dados, após o catalisador ter apresentado atividade constante, fazia-se três medidas das concentrações de saída do reator, espaçadas por um período de tempo, verificando-se um desvio padrão em torno de 1%.

4. TRATAMENTO DOS DADOS CINÉTICOS

O tratamento dos dados cinéticos é feito através da proposição de mecanismo de reação tipo Temkin e determinação dos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados.

4.1. Mecanismo da Reação

O mecanismo proposto para descrever a cinética da reação, supõe a adsorção do oxigênio molecular em um único sítio ativo. Supõem-se ainda, que o etanol da fase gasosa choca-se com o oxigênio adsorvido formando acetaldéido, água e oxigênio atômico adsorvido. O oxigênio atômico formado através de reação rápida, transforma-se em oxigênio molecular adsorvido e regenera um sítio ativo.

Adotou-se o mecanismo de reação do tipo Temkin⁽²⁾, que utiliza o conceito de rotas de reação para a obtenção da equação da taxa. O mecanismo da reação é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Mecanismo da Reação

Rotas de Reação		
N ⁽¹⁾	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	
N ⁽²⁾	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/2 \text{O}_2$	
	0 = 0	
Etapas	N ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{ZO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{ZO}$	1	1
2) $\text{O}_2 + \text{Z} \xrightarrow{k_2} \text{ZO}_2$	1/2	1
2') $2 \text{ZO} \rightarrow \text{Z} + \text{ZO}_2$	1/2	
3) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Z} \xrightleftharpoons[k_3]{k_3} \text{Z CH}_3\text{CHO}$		1
4) $\text{Z CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{ZO}$		1

A etapa 2' (é muito rápida então $(\text{ZO}) \approx 0$. A etapa 3) é de equilíbrio, portanto:

$$k_3(\text{Z}) \text{PCH}_3\text{CHO} = k_3(\text{Z CH}_3\text{CHO}) \quad (1)$$

Do balanço de sítios ativos tem-se:

$$(\text{Z}) + (\text{ZO}_2) + (\text{Z CH}_3\text{CHO}) = 1 \quad (2)$$

Seja r a taxa global da reação e $r^{(P)}$ a taxa da rota N^(P) tem-se:

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} = k_1(\text{ZO}_2) \text{PCH}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} r^{(1)} = k_2(\text{Z}) \text{PO}_2 \quad (4)$$

$$r^{(2)} = k_4(\text{ZCH}_3\text{CHO}) \text{PH}_2\text{O} \quad (5)$$

A variação da energia livre de Gibbs para a rota vazia $r^{(2)}$ não é favorável, de modo que a taxa da rota $r^{(2)}$ é considerada muito pequena, quando comparada com a taxa da rota $r^{(1)}$. Assim:

$$r = r^{(1)} \quad (6)$$

Resolvendo-se o sistema constituído pelas equações (1), (2), (3), (4), (5) e (6), obtém-se:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2 k_2 \text{PO}_2} + \frac{1}{k_1 \text{PCH}_3\text{CH}_2\text{OH}} + \frac{k_3 k_4}{2 k_2 k_1} \frac{\text{PH}_2\text{O} \text{PCH}_3\text{CHO}}{\text{PO}_2 \text{PCH}_3\text{CH}_2\text{OH}} + \frac{k_3}{2 k_2} \frac{\text{PCH}_3\text{CHO}}{\text{PO}_2} \quad (7)$$

A equação (7) preparada em função de conversão e pressão total resulta:

$$\frac{1}{r} = \frac{(1+0,5 X+R)}{k_2(a-X) P} + \frac{(1+0,5 X+R)}{k_1(1-X) P} + \frac{k_3 k_4}{k_1 k_2} \frac{X^2}{(a-X)(1-X)} + \frac{k_3}{k_2} \frac{X}{(a-X)} \quad (8)$$

com:

$$r = \frac{dX}{d(W/F_j)} = \frac{dX}{(R+1) d(W/F)} \quad (9)$$

onde:

F_j = vazão volumétrica do reagente limite=etanol Nl/min

F = vazão volumétrica da mistura reagente Nl/min

X = grau de conversão

$a = 0,42 R$

As constantes k_1 , k_2 , k_3 e k_4 devem ser determinadas a partir dos dados cinéticos.

4.2. Determinação dos Parâmetros

Integrando a equação (9) tem-se:

$$\frac{1}{1+R} \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (10)$$

Substituindo a equação (8) em (9) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_2 P} \left[- (R+1) \ln(1-X/a) - 0,5 X - 0,5 a \ln(1-X/a) \right] \frac{1}{1+R} + \\ \frac{1}{k_1 P} \left[- (R+1) \ln(1-X) - 0,5 \ln(1-X) - 0,5 X \right] \frac{1}{1+R} + \\ \frac{k_3 k_4}{k_2 k_1} \left[X + \frac{a^2}{a^2-1} \ln(1-X/a) - \frac{1}{a-1} \ln(1-X) \right] \frac{1}{1+R} + \\ \frac{k_3}{k_2} \left[- a \ln(1-X/a) - X \right] \frac{1}{1+R} \end{aligned} \quad (11)$$

Os valores das constantes k_1 , k_2 , k_3 e k_4 são obtidos pelo método dos mínimos quadrados, através da minimização da função (3,4,5).

$$S = \sum_{i=1}^N \left(\frac{W}{F} - \hat{\frac{W}{F}} \right)^2 \quad \text{onde o símbolo } \hat{\frac{W}{F}} \text{ representa o valor obtido por alisamento da curva entre os pontos experimentais.}$$

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As Figuras 2, 3, 4 e 5 mostram as curvas calculadas pela equação (11), para cada temperatura, e os pontos obtidos experimentalmente. Observa-se que as curvas calculadas representam bem os pontos experimentais.

A Figura 6 mostra que o erro percentual do valor medido em relação ao calculado é menor do que $\pm 10\%$.

A Figura 7 representa a variação dos parâmetros k_1 , k_2 e k_4 em relação ao inverso da temperatura absoluta, mostrando serem os mesmos coerentes com a equação de Arrhenius. A variação do parâmetro k_3 mostrada na Figura 7 satisfaz a proporcionalidade $k_3 \propto \exp(Q/RT)$ para as constantes de equilíbrio de adsorção, onde Q é o calor de adsorção.

A Figura 5 mostra que pode-se atingir alto grau de conversão aumentando-se a razão molar ar/etanol, com rendimento total em acetaldeído.

Após 750 horas de operação contínua, o catalisador apresentou-se estável, reproduzindo o resultado inicial, e após abrir o reator, verificou-se que as partículas não sofreram desgaste.

6. CONCLUSÕES

O erro percentual menor do que $\pm 10\%$ dos dados experimentais em relação aos calculados pelo mecanismo proposto, permite concluir que tal mecanismo representa adequadamente a reação de oxidação de etanol a acetaldeído.

A tendência dos parâmetros cinéticos é compatível com a teoria de Arrhenius.

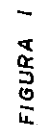
A constante de equilíbrio de adsorção é compatível com a adsorção exotérmica.

O catalisador de Óxido de Ferro e Óxido de Molibdênio é seletivo e estável, podendo-se atingir conversões de até 96% com rendimento total em acetaldeído. Esse resultado é significativamente superior aos apresentados por Hayes⁽⁶⁾, Day⁽⁷⁾, Lawdermilk⁽⁸⁾ e Moura⁽⁹⁾.

Em vista dos resultados altamente positivos, o catalisador de Óxido de Ferro e Óxido de Molibdênio, permite avançar no sentido de um aperfeiçoamento do processo oxidativo de produção de acetaldeído⁽¹⁰⁾.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) KUNII, Daizo & LEVENSPIEL, Octave, *Fluidization Engineering*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1968, 534 p.
- 2) TEMKIN, M. I., The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions, *Advances in Catalysis*, New York, 28: 173-291, 1979.
- 3) QUIROGA, O. D. et alii., Estimacion de Parâmetros Cinéticos, *Rev. Latinoamericana Ing. Quim. Apl.*, La Plata, 7 (1): 89-101, 1977.
- 4) KITTRELL, J. R. & MEZAKI, R., Reaction rate Modeling in Heterogeneous Catalysis, *Ind. Eng. Chem.*, Washington, 59 (2): 28-40, Febr. 1967.
- 5) FROMENT, G. F., Model discrimination and Parameter estimation in Heterogeneous Catalysis, *AIChE Journal*, New York, 21 (6): 1041-57, Nov. 1975.
- 6) HAYES, E. R. Acetaldehyde. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, New York, John Wiley & Sons, Inc., H. F. Mark et alii., vol. 1, 1963, 990 p.
- 7) DAY, Allan R., Catalytic Oxidation of ethyl alcohol. *Journal of Physical Chemistry*, New York, 35: 3272-9, July-December, 1931.
- 8) LOWDERMILK, Ford R. & DAY, Allan R., A study of vapour phase oxidation of organic compounds using rare earth oxides as catalysts: methyl and ethyl alcohols. *Journal American Chemical Society*, 52: 3535-45, Sep. 1930.
- 9) MOURA, José Claudio. Oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. In: *Tese de Doutorado*, Campinas, 1984.
- 10) MACIEL, Rubens Filho. Oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de Ferro-Molibdênio. In: *Tese de Mestrado*, em fase de acabamento. Campinas, 1985.



CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 180 °C
PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,3, 6,1, 8,9, 21,6$

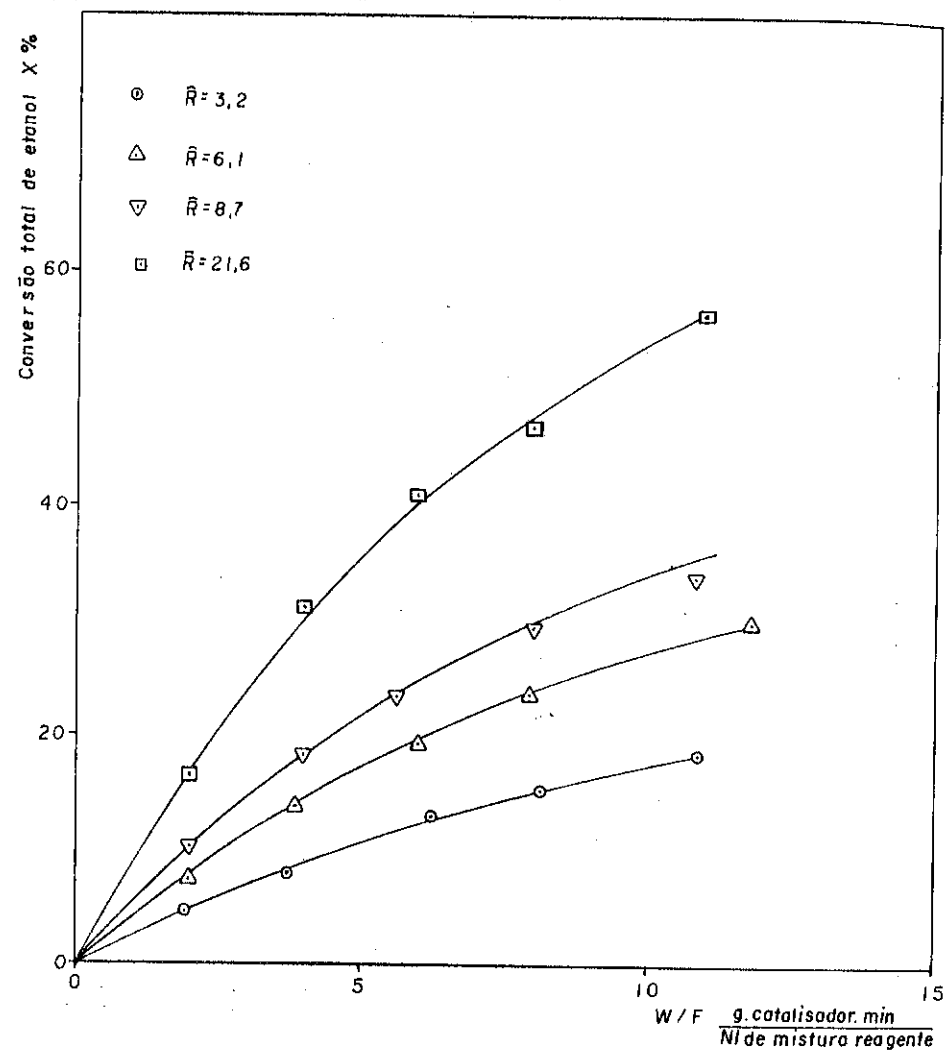


FIGURA 3
CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 200 °C
PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,2, 6,1, 8,7, 21,6$

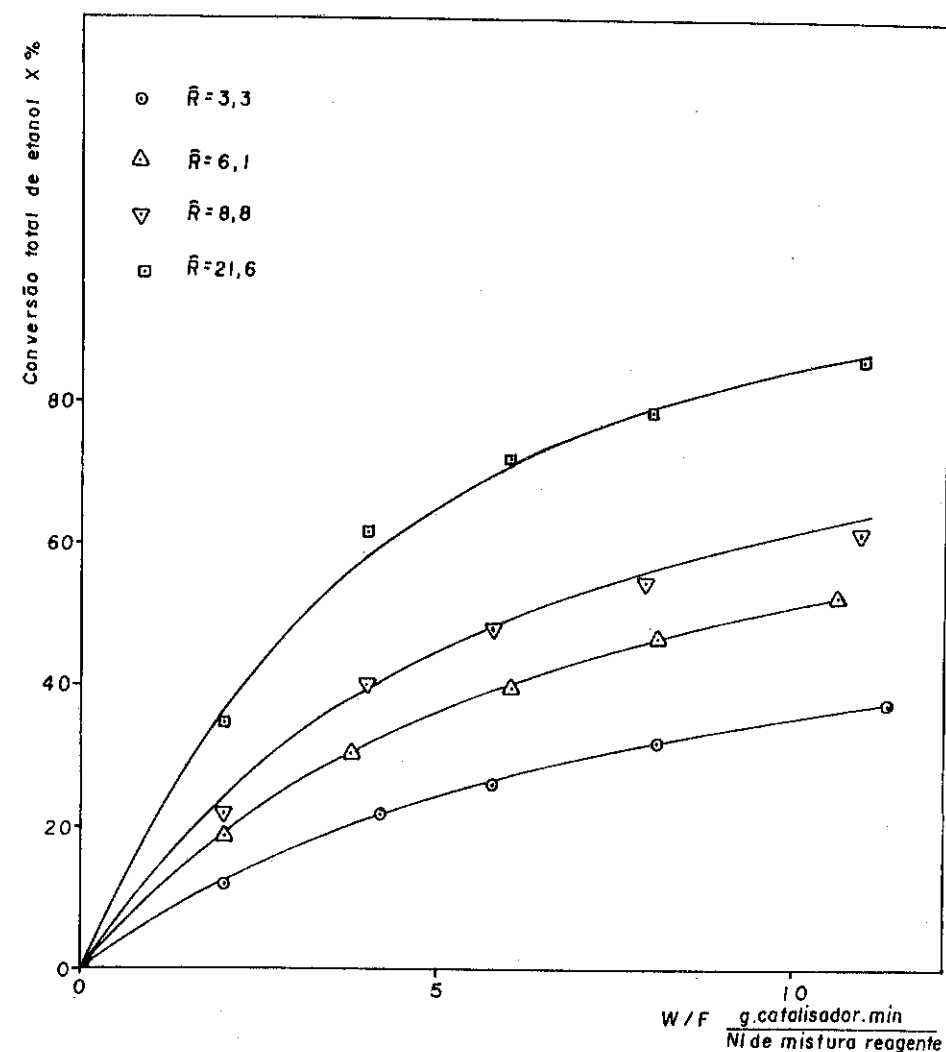


FIGURA 4
CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 225 °C
PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,3, 6,1, 8,8, 21,6$

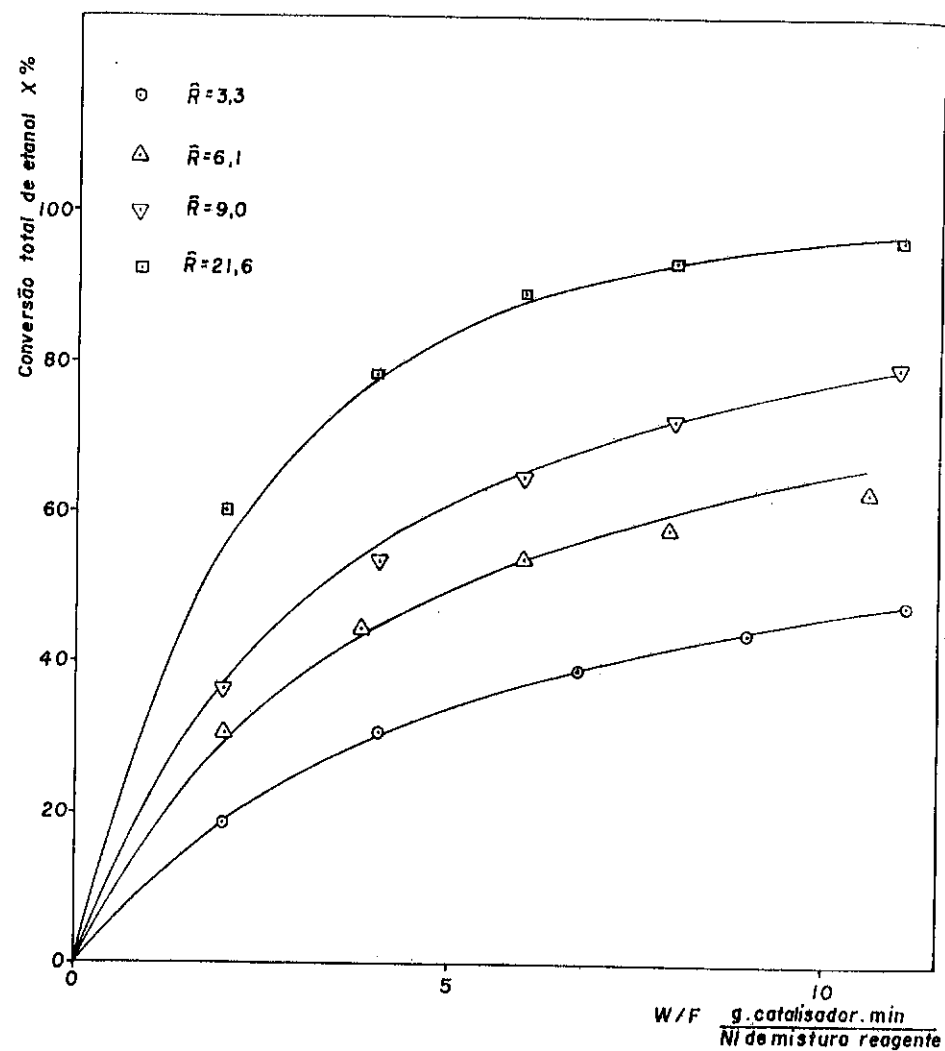


FIGURA 5

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 240 °C
PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,3; 6,1; 9,0; 21,6$

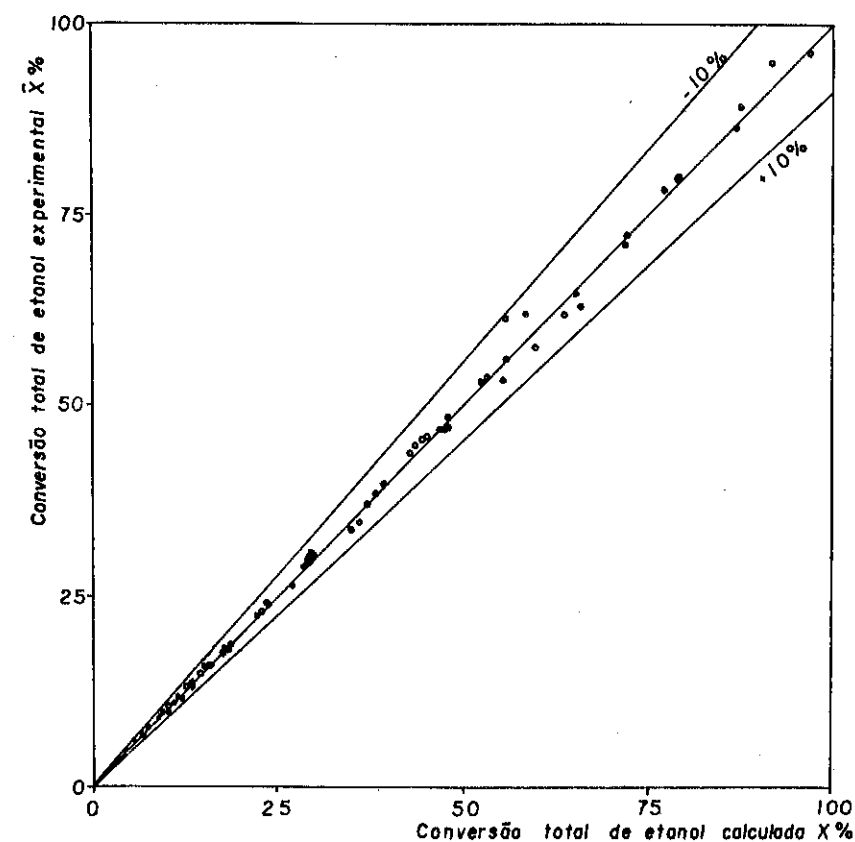


FIGURA 6

CONVERSÕES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE VS CONVERSÕES
CALCULADAS PELO MODELO T=180, 200, 225, 240 °C

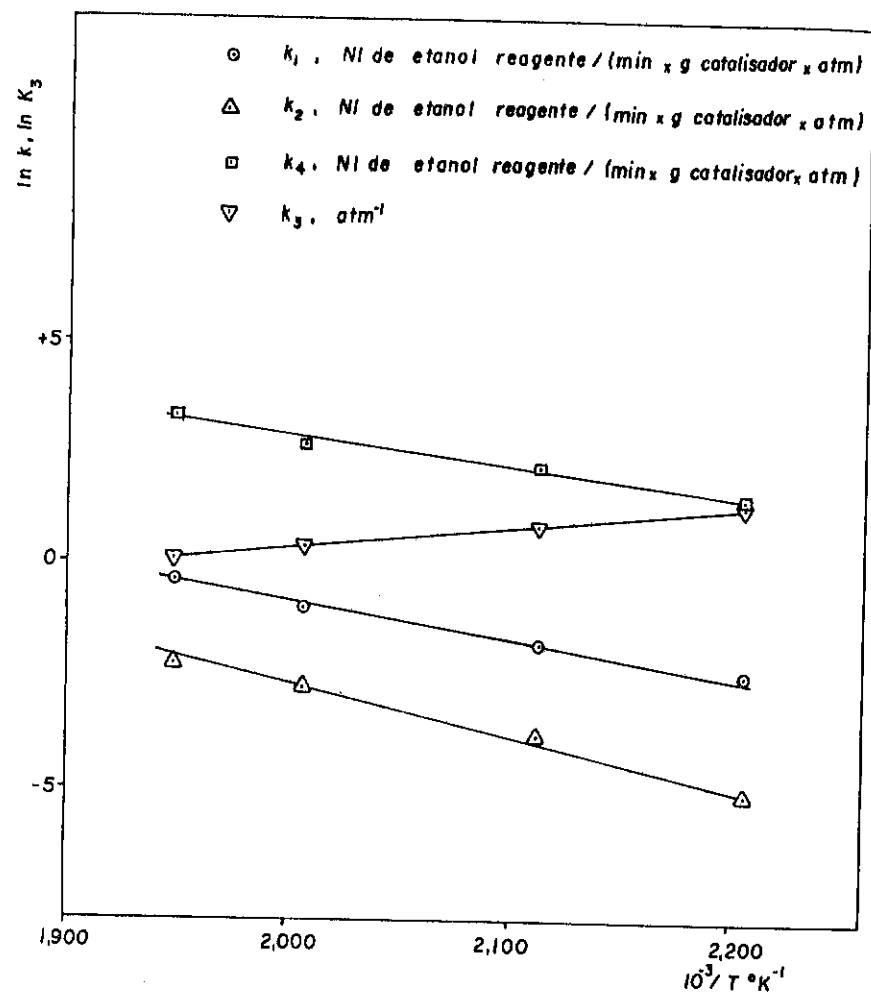


FIGURA 7
CONSTANTES DA TAXA DE REAÇÃO E ADSORÇÃO

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PSEUDO-CATALISADOR DE ÓXIDO DE ZINCO PARA REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

. Valdaí Ide⁽¹⁾
 . Solange Lassandro Fahmy⁽²⁾
 . Katsuhito Fujita⁽³⁾

RESUMO

Foram realizados estudos experimentais de preparação e propriedades de adsorção dos pseudo-catalisadores de óxido de zinco que são utilizados na remoção de compostos de enxofre.

No presente estudo foram preparados alguns adsorventes de óxido de zinco utilizando-se como reagente nitrato de zinco e como precipitantes, hidróxido de amônio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio. O reagente e os precipitantes foram preparados em diversas concentrações.

Nos ensaios foram avaliados o efeito do pH, temperatura e o tempo de precipitação. As preparações foram primeiramente feitas em escala de béquer. Depois foram selecionadas algumas condições de preparação e em seguida preparadas em escalas de bancada e piloto.

Após preparação do óxido de zinco foram estudadas as melhores condições de mistura deste material com alguns ligantes adequados, como cimento-alumínoso e sulfato de cálcio para se fazer a extrusão do pseudo-catalisador.

Foram feitos diversos ensaios para se avaliar as propriedades física e química dos reagentes e dos produtos como por exemplo, difração de raios X, análise térmica diferencial, análise química, resistência mecânica e porosimetria.

Os adsorventes foram avaliados num reator de fluxo contínuo onde foram estabelecidas condições de pressão, temperatura e velocidade espacial. Foi estudado também um pseudo-catalisador de óxido de zinco comercial para fins comparativos.

¹ Farmacêutica-Bioquímica, Pesquisadora - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

² Química, Pesquisadora - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

³ Orientador - JICA/JAPÃO.

ABSTRACT

Zinc oxide is widely used as adsorbent to remove H_2S , for example on the treatment of petroleum products desulfurized.

Zinc oxide can remove by adsorption not only H_2S but also mercaptans and sulfides by hydrogenation, although totally inactive to thiophene.

In the present work some zinc oxide adsorbents were prepared from zinc nitrate as starting material and NH_4OH , $NaOH$ and Na_2CO_3 were used as precipitants.

Reagents and precipitants of various concentrations were prepared.

In the study of preparation of zinc oxide effect of pH, temperature and types of addition of precipitants were examined.

The experiments were carried out in beaker scale preliminary, followed by study in bench and pilot scale under selected conditions.

The next study was to evaluate the binder and the delayer we used to extrude the catalyst. Some of them was tested like calcium sulfate and aluminous cement.

Several kinds of tests in reagents and products were carried out to evaluate their physical and chemical properties like chemical analysis, X-ray diffraction, specific surface area, pore volume, thermal differential analysis and mechanical strength.

The behavior of removing H_2S were studied with atmospheric flow reactor under fixed conditions showing better performance.

We also studied a commercial adsorbent that we used in the same conditions as the prepared pseudo catalysts.

1. INTRODUÇÃO

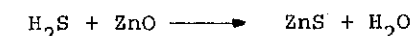
A importação em grande escala pelas indústrias nacionais do pseudo-catalisador óxido de zinco utilizado em vários processos industriais na remoção de compostos de enxofre por adsorção, fez com que este trabalho fosse dirigido no sentido de se estudar a preparação deste adsorvente.

O óxido de zinco nacional encontrado comercialmente não tem as características necessárias para uso como catalisador, sendo usado, somente, como carga nas indústrias de cerâmica, tintas, borracha e outros.

Compostos de enxofre são prejudiciais nos processos catalíticos tais como na reforma com vapor, conversão de monóxido de carbono a baixa temperatura, metanação e síntese do metanol. Esses compostos de enxofre devem

ser removidos antes dos processos.

A adsorção do H_2S no pseudo-catalisador de óxido de zinco pode ser expressa pela equação:



Grandes quantidades do adsorvente são consumidas anualmente nas indústrias devido ao fácil manuseio e grande propriedade de adsorção. Esses pseudo-catalisadores contêm alto teor de óxido de zinco de maneira a aumentar a sua capacidade de adsorção. Este teor varia de 80 a 90% em peso. O consumo deste material gira em torno de 170 t/ano.

2. PROCEDIMENTO

A primeira etapa deste trabalho de pesquisa foi estudar o efeito do pH em relação ao precipitante usado e observar as diferentes características do precipitado formado.

REAGENTES

Foram utilizadas matérias-primas as mais puras possíveis, tais como: nitrato de zinco hexahidratado, com teor de pureza de 99,7%, carbonato de sódio com teor de pureza de 99,5%, hidróxido de amônio com concentração de 28 a 30% (15 N) e hidróxido de sódio com teor de pureza de 99,9%.

PARTE EXPERIMENTAL

. Escala de béquer

Foram preparadas soluções de hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e nitrato de zinco hexahidratado de baixa, média e alta normalidades para cada tipo de material. As concentrações do nitrato de zinco e dos precipitantes usados foram as mesmas para cada ensaio.

Método de preparação

São tomados volumes conhecidos de nitrato de zinco hexahidratado, e com agitação, é adicionada, lentamente, uma solução precipitante ($NaOH$, NH_4OH ou Na_2CO_3).

Após a precipitação, o material é filtrado, lavado com água destilada, seco em estufa e calcinado.

. Escala de bancada

A segunda etapa deste trabalho foi feita em escala de bancada, usando como precipitante carbonato de sódio, de baixa normalidade.

Nesta etapa as preparações foram feitas em pH ácido, levemente alcalino, e alcalino.

Para cada ensaio, em determinado pH, a adição do precipitante foi feita de maneira rápida e lenta, como podemos observar na tabela II. Na precipitação rápida todo o volume do precipitante é adicionado de uma única vez, volume esse que varia de acordo com o pH desejado, como nos casos anteriores.

O material seco obtido, é calcinado às temperaturas de 400°C e 600°C, obtendo-se assim o óxido de zinco.

A perda de peso durante a calcinação é de 25% em relação ao precipitado original e 96,4% em relação à matéria-prima original.

. Escala semi-piloto

Foram realizadas experiências em escala semi-piloto, seguindo as mesmas técnicas de preparação da escala de bancada obtendo-se no final uma quantidade de aproximadamente 1 000 g do material seco a 105°C.

. Extrusão do material preparado em escala piloto, para obtenção do pseudo-catalisador óxido de zinco.

Reagentes: material seco a 105°C e cimento aluminoso. Estes dois componentes são misturados nas proporções desejadas e numa certa granulometria.

Foram utilizados nesta etapa os seguintes equipamentos: misturador de pós e massas, extrusora, estufa e forno de calcinação.

Para fins comparativos, foi extrudado, nas mesmas condições, a matéria-prima óxido de zinco p.a. comercial, com teor de pureza de 99,0%, utilizando-se também cimento-aluminoso como ligante e em algumas destas experiências, acrescentando-se sulfato de cálcio como retardador.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela III.

Na tabela IV são mostradas algumas determinações comparando-se os catalisadores preparados e o comercial.

. Avaliação dos pseudo-catalisadores de óxido de zinco

Os testes foram realizados em um reator de fluxo contínuo onde foram utilizados 10 cm³ de catalisador, passando-se uma mistura de H₂S/H₂ às temperaturas de 300°C e 350°C, velocidade espacial de 1 000 h⁻¹, à pressão ambiente. Alguns dados do processo, resultados de ensaio e teste de desempenho dos pseudo-catalisadores preparados em escala piloto, ZnO p.a. comercial extrudado e calcinado e de um pseudo-catalisador comercial se encontram na tabela V. Em anexo o fluxograma do processo.

3. RESULTADOS

Como podemos observar na tabela I, os melhores rendimentos obtidos foram conseguidos utilizando-se carbonato de sódio de baixa concentração como precipitante, cujo rendimento é 90,4%.

Nas amostras obtidas em escala de bancada, tanto as secas a 105°C como as calcinadas à 400°C e à 600°C, foram determinadas a área superficial e porosidade, como podemos verificar na tabela II.

Pelos resultados obtidos foram escolhidos alguns catalisadores para que fosse feita a difração de raios-X e tamanho de partículas cujos resultados são mostrados a seguir.

DESIGNAÇÃO	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	DIÂMETRO DA PARTÍCULA (Å)
ZnO - Ba 04 sem calcinação	hidroxi carbonato de zinco hidratado	1 465
ZnO - BA 06 sem calcinação	hidroxi carbonato de zinco hidratado	853
ZnO - BA 09 sem calcinação	hidroxi carbonato de zinco hidratado	993
ZnO - BA 06 calcinado à 400°C	óxido de zinco	360
ZnO - BA 06 calcinado à 600°C	óxido de zinco	560

Os resultados analíticos obtidos em escala piloto constam da tabela VI.

4. DISCUSSÃO

Pelos resultados obtidos na tabela I, podemos observar que os melhores valores foram conseguidos, utilizando-se carbonato de sódio de baixa normalidade como precipitante, cujo rendimento foi 90,4%, em comparação aos outros precipitantes hidróxido de sódio e hidróxido de amônio, cujos rendimentos foram praticamente 2 a 3 vezes menores, respectivamente, ao acima mencionado.

O uso de carbonato de sódio de baixa normalidade como precipitante é explicado por formar um precipitado de fácil homogeneização e filtração rápida, o que não ocorre quando se usa outros precipitantes e outras concentrações onde a mistura se torna muito densa durante a precipitação.

Quando a adição do precipitante é rápida forma-se um precipitado de núcleos pequenos e em grande quantidade, e na adição lenta os núcleos formados são grandes e em menor quantidade segundo a lei de Weimarm. Isto pode ser observado na tabela II, através dos valores das áreas superficiais dos pseudo-catalisadores preparados, sendo que na adição rápida estes resultados são bem maiores do que os obtidos por adição lenta. Este fato faz com que os catalisadores preparados por adição lenta sejam melhores, por que suas áreas superficiais praticamente não se alteram com o aumento da temperatura de calcinação, tornando-os mais estáveis. A temperatura de calcinação é um fator muito importante na preparação do catalisador.

Quanto ao volume de poros, os resultados obtidos por adição lenta são levemente superiores aos conseguidos por adição rápida.

As amostras preparadas em escala de bancada foram calcinadas às temperaturas de 400°C e 600°C. Pelos resultados obtidos (tabela II) podemos verificar que os melhores resultados das áreas superficiais e porosidade dos catalisadores ensaiados foram os realizados à 400°C, pois à 600°C, ocorre o fenômeno de sinterização havendo uma diminuição considerável nestes valores. Observa-se também, que na calcinação à 600°C, a porcentagem de volume aumenta em relação aos poros maiores devido ao fechamento de poros menores quando há um aumento de temperatura.

Os valores obtidos de área superficial e porosidade dos pseudo-catalisadores de óxido de zinco p.a. comercial preparados a partir da matéria-prima óxido de zinco p.a. comercial (tabela III) foram bem inferiores aos obtidos pelos catalisadores preparados (tabela II), mostrando a importância da preparação do óxido de zinco a partir das matérias-primas nitrato de zinco e carbonato de sódio e não utilizando diretamente a matéria-prima óxido de zinco comercial existente no mercado.

Quanto a resistência mecânica destes adsorventes, há uma diminuição destes valores nos adsorventes preparados, devido ao aumento da porosidade do material.

Quanto a propriedade de adsorção, podemos observar pela tabela V que os pseudo-catalisadores preparados em escala piloto apresentaram conversão superior (93%) ao catalisador comercial (53%), sendo que os adsorventes preparados e o comercial possuem teor de zinco 81,4% e 87,5% respectivamente. O adsorvente preparado de óxido de zinco p.a. comercial nº II CGCE apresenta conversão muito pequena, como era de se esperar, por se tratar apenas de matéria-prima óxido de zinco, de baixa área superficial extrudada e calcinada.

A diminuição de 50°C na temperatura de reação, não influenciou na atividade do catalisador como pode ser visto na tabela V.

A necessidade de estudos futuros para se aumentar a resistência mecânica e a porosidade é um dos itens do nosso próximo trabalho.

5. CONCLUSÃO

. O melhor precipitante utilizado nestas preparações foi o carbonato de sódio de baixa normalidade, obtendo-se rendimento de 90,4%.

. As melhores áreas superficiais, em média 26 m²/g foram obtidas por adição lenta. Praticamente não houve variação no rendimento do precipitado obtido por adição rápida ou lenta.

. A melhor temperatura de calcinação foi de 400°C onde se obteve alta área superficial e todo carbonato básico de zinco foi transformado em óxido de zinco.

. A diminuição de 50°C na temperatura de reação não influi na conversão dos adsorventes preparados em escala piloto. Até 300°C o pseudo-catalisador mostrou boa conversão.

. As áreas superficiais e a somatória do volume de poros dos pseudo-catalisadores preparados aumentou consideravelmente em relação aos obtidos com óxido de zinco p.a. comercial.

. As áreas superficiais e porosidade dos pseudo-catalisadores preparados em escala piloto foram superiores ao comercial.

. Nos pseudo-catalisadores preparados em escala piloto, houve uma diminuição da resistência mecânica em relação ao p.a. comercial extrudado e calcinado.

. A atividade do pseudo-catalisador preparado em escala piloto foi bem superior a do adsorvente p.a. comercial cujas conversões foram 92,3% e 15,7% respectivamente.

Para operações em escala industrial devem ser aprimoradas as condições experimentais no sentido de melhorar as características tanto físicas como químicas deste adsorvente.

6. BIBLIOGRAFIA

1. WALTON, A.G. The formation and properties of precipitates. Interscience, 1967.
2. NIELSEN, A.E. Kinetics of precipitation. Pergamon Press, 1964.
3. LAITINEM, H.A.; HARRIS, W.E. Chemical analysis. Mc Grow Hill, 1972.
4. LA MER V.K.; DINEGAR, R.H. The limiting degrees of supersaturation of the sparingly soluble sulfates. Journal of the American Chemical Society, 73, (380), 1951.
5. WALTON, A.G. Microchim. Acta, 422, 1963
6. MEALOR, D. Talanta, 13 (1069), 1966.
7. CHRISTIANSEN, J.A.; NIELSEN, A.E. Acta Chemical Scandinavia, 5 (673), 1951.
8. DAVIES, C.W.; JONES, A.L. Transactions of the Faraday Society, 51 (812), 1955.
9. DOREMUS, R.H. Journal of Physical Chemistry, 62 (1068), 1958.
10. ENUSTUR, B.V. J. Turkemich., 82 (4502), 1960.
11. WEISER, H.B.; MILLIGAN, W.O. Chemical Reviews, 25 (1), 1935.
12. VON WEVIMAN, P.P. Chemical reviews, 2 (217), 1926.
13. Powder Diffraction File, Search Manual; Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 5 (664), 1976.
14. GRIFFIN, G.L.; YATES, J.T. Journal of Chemical Physics, 77 (3744), 1982.
15. DJEÇA MARIADASSON, G.; DAVIGNON, L.; MARQUES, A.R. Journal of the Chemical Society. Faraday Trans. 1, 78 (2447), 1982.

Tabela I - Preparação de ZnO em escala de béquer

Zn (fonte)	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O								
	Na ₂ CO ₃			NH ₄ OH			NaOH		
Precipitante									
Conc. (N)	baixa	média	alta	baixa	média	alta	baixa	média	alta.
pH Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5,45	5,22	4,78	5,80	5,32	4,58	5,64	5,33	4,50
pH precipitante	11,6	11,8	11,9	11,9	12,0	12,3	13,4	13,6	13,7
peso do precipitado (g)	10,4	19,3	35,6	3,1	6,0	5,5	7,4	15,4 14,4	30,9
rendimento (%)	90,4	84,0	77,0	31,0	30,0	13,8	74,0	77,0 72,5	77,0

Nota: Estes rendimentos foram calculados sem considerar a perda do precipitado na filtração e sem considerar as impurezas dos reagentes, principalmente o nitrato de zinco.

Tabela II - Área superficial e porosimetria dos catalisadores preparados em escala de bancada.

Catalisador	Ba 01	Ba 02	Ba 04	Ba 06	Ba 07	Ba 08	Ba 09
pH final	levemente alcalino	ácido	alcalino	alcalino	ácido	alcalino	alcalino
Método de adição	rápida			lenta			lenta
A.S. (m^2/g)	60	44	56	24	26	25	31
V.P. $\sim 37 \text{ \AA}$ (cm^3/g)	1,77	1,67	1,69	1,75	1,49	1,81	2,24
Vol (%) { $\sim 1876 \text{ \AA}$	21	39	26	73	73	73	70
Vol (%) { $\sim 536 \text{ \AA}$	39	47	41	80	76	77	79
Calc. 400°C							
A.S. (m^2/g)	19,0	30,5	22,4	20,3	20,6	23,6	19,1
V.P. (cm^3/g)	1,67	1,50	1,74	1,67	1,33	2,08	2,20
Vol (%) { $\sim 1876 \text{ \AA}$	58	42	60	69	67	72	56
Vol (%) { $\sim 536 \text{ \AA}$	68	58	71	74	72	78	70
Calc. 600°C							
A.S. (m^2/g)	4,9	3,8	8,2	7,1	6,5	6,3	7,7
V.P. (cm^3/g)	0,78	0,64	0,97	1,11	1,12	1,12	1,55
Vol (%) { $\sim 1876 \text{ \AA}$	46	46	56	90	79	77	63
Vol (%) { $\sim 536 \text{ \AA}$	79	72	74	97	87	88	81

Tabela II - Área superficial e porosimetria dos catalisadores preparados em escala de bancada.

Catalisador	Ba 01	Ba 02	Ba 04	Ba 06	Ba 07	Ba 08	Ba 09
Temperatura de precipitação	40°C						70°C
pH desejado	7	6	9	9	6	7,5	9
pH final	7,7	6,0	8,9	9,0	6,2	8,0	8,9
Rendimento (%)	94	90	89	96	87	92	90
Método de adição	rápida			lenta			lenta
A.S. (m^2/g)	60	44	56	24	26	25	31
V.P. $\sim 37 \text{ \AA}$ (cm^3/g)	1,77	1,67	1,69	1,75	1,49	1,81	2,24
Vol (%) { $\sim 1876 \text{ \AA}$ (raio)	21	39	26	73	73	73	70
Vol (%) { $\sim 536 \text{ \AA}$ (raio)	39	47	41	80	76	77	79
Calc. 400°C							
A.S. (m^2/g)	19,0	30,5	22,4	20,3	20,6	23,6	19,1
V.P. (cm^3/g)	1,67	1,50	1,74	1,67	1,33	2,08	2,20
Vol (%) { $\sim 1876 \text{ \AA}$ (raio)	58	42	60	69	67	72	56
Vol (%) { $\sim 536 \text{ \AA}$ (raio)	68	58	71	74	72	78	70
Calc. 600°C							
A.S. (m^2/g)	4,9	3,8	8,2	7,1	6,5	6,3	7,7
V.P. (cm^3/g)	0,78	0,64	0,97	1,11	1,12	1,12	1,55
Vol (%) { $\sim 1876 \text{ \AA}$ (raio)	46	46	56	90	79	77	63
Vol (%) { $\sim 536 \text{ \AA}$ (raio)	79	72	74	97	87	88	81

Tabela III - Resultados analíticos dos adsorventes de óxido de zinco p.a comercial.

Catalisador de ZnO p.a comercial	Área Superficial (m ² /g)	Somatória do volume de poros (cm ³ /g)	Volume acumulado (%)	
			até 1875 A°	até 536 A°
Nº I CE	8,8	0,30	5,81	53,5
Nº I CGE	7,2	0,25	2,08	48,3
Nº II CGE	6,0	0,31	3,17	50,8
Nº II CGCE	7,9	0,31	7,46	31,3
Nº III CGE	5,1	0,27	4,79	57,5
Nº III CGCE	11	0,28	2,21	47,1
Cat. comercial	21	0,34	6,21	26,3

onde:

- Nº I CE - Óxido de zinco comercial seco em estufa.
 Nº I CGE - Óxido de zinco comercial curado e seco em estufa.
 Nº II CGE - Óxido de zinco comercial com gesso (sulfato cálcio) e seco em estufa.
 Nº II CGCE - Óxido de zinco comercial com gesso, curado e seco em estufa.
 Nº III CGE - Óxido de zinco comercial com gesso e seco em estufa.
 Nº III CGCE - Óxido de zinco comercial com gesso, curado e seco em estufa.

Tabela IV - Resultados analíticos dos adsorventes preparados e comercial.

	ZnO Piloto Nº I e II	ZnO p.a com. II CGCE	ZnO comercial
Área superficial (m ² /g)	17	7,9	21
volume de poros (cm ³ /g)	0,58	0,31	0,34
Resistência mecânica (compressão diametral) (kgf/cm)	2,1	8,7	(*)

(*) Não foi possível determinar devido ao seu formato esférico.

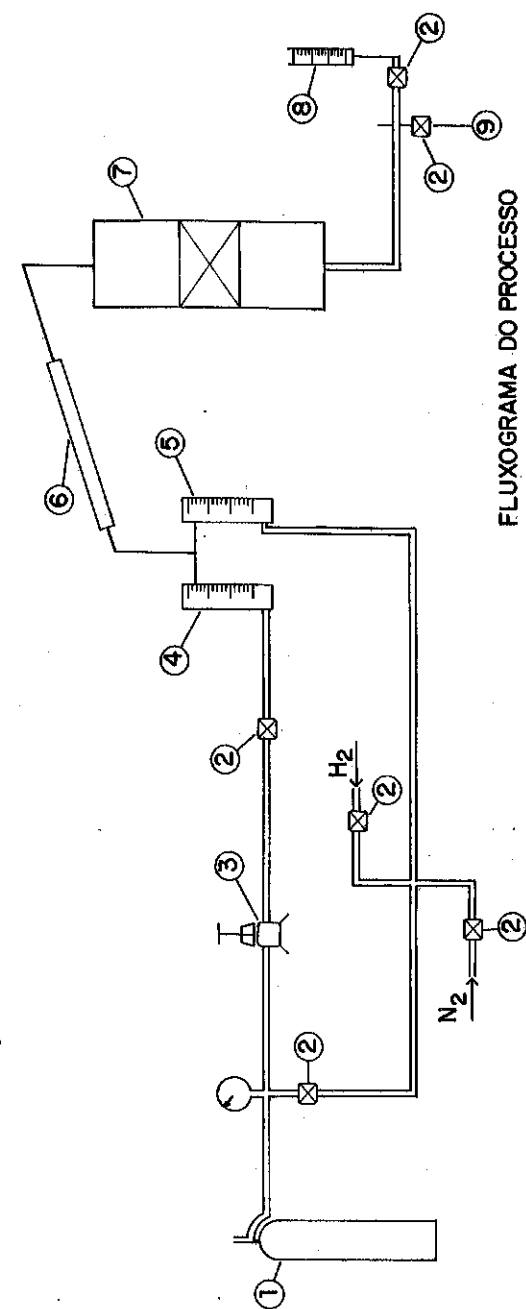
TABELA V

EXPERIÊNCIA	1	2	3	4
Catalisador	Comercial	Piloto I e II	ZnO comercial nº II CGCE	Piloto I e II
Tamanho de partícula (mesh)	12 - 16	12 - 16	12 - 16	12 - 16
Volume de catalisador (cm ³)	10	10	10	10
Massa de catalisador inicial (g)	10,9	6,9	14,2	6,9
Massa de catalisador final (g)	11,4	7,7	14,6	7,7
Pressão no reator	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente
Temperatura da reação (°C)	350	350	350	300
Velocidade espacial (h ⁻¹)	1000	1000	1000	1000
Conc. H ₂ S (%)	1,0	1,0	1,0	1,0
Vazão de H ₂ S (l/h) (C.N.T.P.) ²	0,114	0,114	0,114	0,114
Vazão de H ₂ (l/h) (C.N.T.P.) ²	9,58	9,60	9,66	9,53
Conversão em ZnO (%)	52,4	93,5	15,7	92,3
Teor de ZnO (%)	87,5	81,4	90,0	81,4

Tabela VI - RESULTADOS ANALÍTICOS DA PREPARAÇÃO DO ZnO EM ESCALA PILOTO

	Nº I	Nº II
a) Na preparação		
. Zn^{2+} residual (filtrado) - ppm (Espectrofotômetro de chama).....	5	2
. Na^+ residual (águas de lavagem) - ppm (Espectrofotômetro de chama).		
1ª	1000	1600
2ª	58	300
3ª	8	64
b) No bolo seco		
. Sódio (Na^+) - % peso (Espectrofotômetro de chama).....	0,03	0,07
. Carbono (C) - % peso (Aparelho Orsat).....	4,20	4,16
. Área superficial - m^2/g (BET)....	25	31
. Volume de poros - cm^3/g (Porosímetro de Hg)	0,67	0,82
. Espessura de partícula - Å (Raio-X line broadening method)	257	453
. Análise termo-diferencial (tempera- tura de decomposição do carbonato básico de zinco) - °C	195	180
c) No bolo extrudado, curado e calcina- do a 400°C:		
. Área superficial - m^2/g (BET)....	17(*)	
. Volume de poros - cm^3/g (Porosíme- tro de Hg)	0,58(*)	
. Teor de óxido de zinco - %	81,4(*)	

(*) Resultados referentes a mistura de carbonato básico de zinco obtida nas preparações em escala piloto.



FLUXOGRAMA DO PROCESSO

- 1 - Cilindro de H_2S
- 2 - Válvula Controladora
- 3 - Válvula "Back Pressure"
- 4 - Rotâmetro do H_2 ou N_2
- 5 - Rotâmetro do H_2S
- 6 - Misturador de Gases
- 7 - Reator
- 8 - Medidor de Vazão dos Gases
- 9 - Saída dos Gases do Reator

3º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

CATALISADORES DE Ni-Cr PARA HIDROGENAÇÃO DE ALDEIDOS

Evandro Brum Pereira¹Lídia Chaloub Dieguez²Eduardo Falabella Souza-Aguiar²Martin Schmal²RESUMO

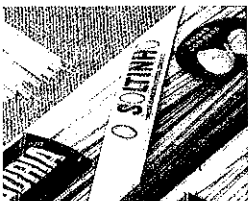
Inicialmente foram preparados vários catalisadores de Ni-Cr com diferentes suportes, variando-se as condições de co-precipitação e os seus efeitos sobre a preparação. Determinaram-se as principais características físico-químicas, medindo-se as superfícies específicas totais e metálicas, bem como sua estrutura. Os catalisadores foram calcinados e reduzidos sob determinadas condições. Foram feitos estudos cinéticos da hidrogenação de 2 etil-hexenal determinando-se as taxas iniciais e finais de reação, bem como a seletividade dos produtos intermediários da reação. Testes comparativos dos catalisadores preparados mostraram reprodutibilidade de resultados com o catalisador comercial e outros com taxas de atividade superior, dependendo das condições de preparação e dos suportes utilizados. Notou-se ainda alta seletividade para produtos intermediários e formação preferencial para o 2 etil-hexenal em função do catalisador preparado em suporte com baixa superfície específica.

Foram determinadas as condições de peletização a fim de estabelecer resistências mecânicas e térmicas próximas das características comerciais. Finalmente, com base nos testes de laboratório, foram preparadas grandes bateladas de catalisadores escolhidos e testados num reator piloto.

Nota: Agradecimentos a Antonio Carlos Gonçalves Menezes pela colaboração.

¹ CIQUINE - COMPANHIA DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS DO NORDESTE - Camaçari

² COPPE/UFRJ



AS VANTAGENS DO
POLIPROPILENO SÃO TANTAS
QUE SE CONFUNDEM COM
A PRÓPRIA POLIBRASIL.

AS VANTAGENS DO POLIPROPILENO SÃO TANTAS QUE O ESPAÇO QUE TEMOS AQUI É INSUFICIENTE PARA ENUMERÁ-LAS. O MESMO VALE PARA A POLIBRASIL E SUAS VANTAGENS. MAS EM RESUMO PODEMOS DIZER, QUANTO AO POLIPROPILENO, QUE É UMA DAS MATERIAS-PRIMAS MAIS VERSÁTEIS QUE EXISTE, SE NÃO A MAIS VERSÁTIL. SUAS APLICAÇÕES NAS INDÚSTRIAS AUTOMOBILÍSTICA, ALIMENTÍCIA, FARMACÊUTICA, QUÍMICA, ELETRO-MECÂNICA, TÊXTIL, MECÂNICA E EM MUITAS OUTRAS, SÃO ILIMITADÍSSIMAS. E QUANTO A POLIBRASIL, PODEMOS CONTAR CERTAS VANTAGENS E COM ORGULHO: ELA FOI A PRIMEIRA A PRODUZIR POLIPROPILENO NO BRASIL E NA AMÉRICA LATINA. É LÍDER, INOVADORA E CRIATIVA. TEM UMA ESTRUTURA EXTREMAMENTE ÁGIL E EFICAZ PARA ATENDER A TODOS OS PROBLEMAS DE QUALQUER EMPRESA. PEQUENA OU GRANDE, SEJA PARA REPOSIÇÃO DE ESTOQUE, ASSISTÊNCIA TÉCNICA OU TESTES EM LABORATÓRIO PRÓPRIO PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVAS APLICAÇÕES PARA O POLIPROPILENO. SE VOCÊ JÁ TEM ALGUMA IDÉIA DE NOVA APLICAÇÃO PARA O POLIPROPILENO, OU DESEJA QUE ELE SUBSTITUA MATERIAIS CONVENCIONAIS, QUE VOCÊ VEM UTILIZANDO, ENTRE EM CONTATO COM A POLIBRASIL. E SOME AS VANTAGENS DO POLIPROPILENO COM AS VANTAGENS DA POLIBRASIL. O RESULTADO VAI SER MUITO BOM PARA VOCÊ. AFINAL, COMO ESTÁ ESCRITO ABAIXO DO NOSSO LOGOTIPO, A NOSSA EXPERIÊNCIA É SUA GARANTIA.