

Lidia

5.º

**SEMINÁRIO
BRASILEIRO
DE CATÁLISE**

13 a 15 de setembro de 1989



AGRADECIMENTO

O Instituto Brasileiro de Petróleo, registra um agradecimento especial as empresas e instituições, abaixo relacionadas, que colaboraram financeiramente para a impressão dos Anais do 5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE.

- CNPq - CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO
- FERTILIZANTES NITROGENADOS DO NORDESTE S/A - NITROFÉRTIL
- METANOR S/A - METANOL DO NORDESTE
- PETROFLEX S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO
- PETROQUÍMICA UNIÃO S/A
- POLIALDEN PETROQUÍMICA S/A

SEMINÁRIO Brasileiro de Catálise, 5. Guarujá,
1989.

Trabalhos técnicos; conferências; trabalhos
convidados. Rio de Janeiro, IBP/CAT, 1989.

712 p. ilustr.

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

C.D.D. 541.395



5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

COMISSÃO EXECUTIVA

- Nilson José Barrichello (*Coordenador*) - OXITENO
- Ana Maria Guedes - IBP
- Dilson Cardoso - UFSCar
- Eduardo Falabella Souza-Aguiar - PETROBRÁS/CENPES
- José Luiz Fontes Monteiro - COPPE/UFRJ
- Kenji Takemoto - DEGUSSA
- Leonardo Nogueira - PETROBRÁS/CENPES
- Maria Isabel Pais da Silva - COPENE
- Ricardo Telles - OXITENO
- Roberto de Souza - UFRGS
- Yiu Lau Lam - PETROBRÁS/CENPES

COMISSÃO DE CATÁLISE DO IBP

1989

COORDENAÇÃO:

- Leonardo Nogueira (*Coordenador*) - PETROBRÁS/CENPES
- Nilson José Barrichello (*Vice-coordenador*) - OXITENO

MEMBROS

- Afonso Rodrigues Marques - IEN
- Álvaro Schocair de Souza - RHODIA
- Arnaldo da Costa Faro Júnior - PETROBRÁS/CENPES
- Caetano Moraes - EQ/UFRJ
- Carlos Fábio Penna - IBP
- Eduardo Falabella Sousa-Aguiar - PETROBRÁS/CENPES
- Flávio Faria de Moraes - FUND. EST. UNIV. DE MARINGÁ
- José Luiz Fontes Monteiro - COPPE/UFRJ
- Kenji Takemoto - DEGUSSA
- Lúcia Gorenstin Appel - INT
- Maria Isabel Pais da Silva - COPENE
- Paulo Luiz de Andrade Coutinho - PETROFLEX
- Peter Rudolf Seidl - IME
- Renata Ghiringhelo Sakamoto - IPT
- Roberto Fernando de Souza - UFRGS
- Roberto Pereira - DEGUSSA
- Roger Frety - COPPE/UFRJ
- Ulf Friedrich Schuchardt - UNICAMP
- Vitor Mallmann - PETROQUISA
- Wilma de Araújo Gonzales - IME
- Yiu Lau Lam - PETROBRÁS/CENPES



5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

ÍNDICE

TRABALHOS TÉCNICOS	PÁG.
TT-01 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS COM CATALISADORES BIOMIMÉTICOS Ulf Friedrich Schuchardt, Valdir Mano e Rita Aparecida Zoppi	001
TT-02 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS 12-METALFOSFATOS (W,Mo) - CONVERSÃO DO ETANOL Elizabeth Francisca de Santana, Lúcia Maria Pires de Moraes Carmo e Jean-Guillaume Eon	010
TT-06 INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS DE TERRA RARA - QUANDO UTILIZADOS COMO SUPORTES - SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DO NÍQUEL Joel Barrault, A. Chafik e Sônia Hicke Probst	020
TT-09 CARACTERIZAÇÃO DE FAUJASITAS ULTRA-ESTÁVEIS APÓS LIXIVIAÇÃO EM MEIO ÁCIDO Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Maria Alice Ibañez Duarte, Mauri José Baldini Cardoso e Ruth Leibsohn Martins	034
TT-10 EVIDÊNCIAS DE REINSERÇÃO DE ALUMÍNIO NA REDE CRISTALINA DE ZEÓLITAS ULTRA-ESTÁVEIS POR MEIO DE TRATAMENTO COM SOLUÇÕES ALCALINAS Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Maria Alice Ibañez Duarte, Ruth Leibsohn Martins e Yvonne Primerano Mascarenhas	043
TT-15 ALQUILAÇÃO DE TOLUENO COM ETANOL SOBRE ZEOLITAS Y DESALUMINADAS COM $SiCl_4$ Ademir José Zattera e Dilson Cardoso	053
TT-16 MODIFICAÇÃO DA HZSM-5 COM MAGNÉSIO E MEDIDAS DAS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO E COEFICIENTE DE DIFUSÃO Paulo Henrique Garcia de Souza e Stella Regina Reis da Costa	062
TT-17 FORMAÇÃO DO ETILBENZENO POR ALQUILAÇÃO DO BENZENO COM ETANOL SOBRE ZEOLITA Y Nelson Diniz Velasco e Dilson Cardoso	072
TT-18 DESPROPORCIONAMENTO DO ETILBENZENO SOBRE ZSM-5 COM DIFERENTES RAZÕES Si/Al Amado A. Montes Barzón e Dilson Cardoso	082
TT-20 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni/SiO_2 PARA HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS EM GERAL Vera Maria M. Salim, Martin Schmal, Roger Frety, Mabel M. Rodrigues e Maria Carmen Silveira	093
TT-22 DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO CICLOHEXIL-HIDROPERÓXIDO Willibaldo Anéas Franco Jr., Aldebaran Lourenço do Prado Jr. e Ulf Friedrich Schuchardt	102

TT-24 POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS ATRAVÉS DE CATALISADORES TIPO ZIEGLER-NATTA SUPOSTADOS EM SÍLICA I	108
Thais Helena S. Costa, Fernanda M. B. Coutinho, Ilton Azevedo, Romeu A. Pereira e Ademaraudo Barbosa	
TT-25 SÍNTESE DE TERPOLÍMEROS EPDM VIA CATALISADORES ZIEGLER-NATTA HOMOGÊNEOS I	115
Carlos Maurício R. de Sant'Anna, Juan Raul Quijada Abarca, Roberto S. Hattori	
TT-26 DESATIVAÇÃO ACELERADA DO CATALISADOR NiCr NA HIDROGENAÇÃO DA ETILPROPIL ACRILEINA	126
Evandro Brum Pereira e Martin Schmal	
TT-28 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PORTE E DO SENTIDO DE ESCOAMENTO NO DESEMPENHO DE UNIDADES PILOTO DE HIDROREFINO	136
Ellane Areas Cid, Antonio Adolfo F. Valle, Luciano Villanova de Oliveira, Maria Regina Rezende Oddone e Vera Maria M. T. da Costa	
TT-29 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO: TESTE DE PENEIRAMENTO COM CARGA REAL	146
Bruno Zeemann do Pinho, Sílvia José Vieira Machado, Ricardo D. Montauray Plimenta, Guilherme Luis Montelro de Souza e Arnaldo da Costa Faro Jr.	
TT-30 EFEITO DA PRESENÇA DE OLEFINAS NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO SOBRE CATALISADORES DE Ni-Mo/Al ₂ O ₃	155
José Luiz Zotin, Shella G. Almeida e Arnaldo da Costa Faro Jr.	
TT-33 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓDIO EM ZEOLITOS NaNH ₄ Y SOBRE O PROCESSO HIDROTÉRMICO DE DESALUMINIZAÇÃO	165
Aurita C. B. Leite, Ruth Leibsohn Martins, Yiu Lau Lam e Sérgio T. da Costa	
TT-34 INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO FORA DA REDE CRISTALINA NA TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO EM ZEÓLITOS ULTRA ESTÁVEIS	173
Cláudio José de Araújo Mota, Sérgio Torres da Costa, Ruth L. Martins e Yiu Lau Lam	
TT-35 PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E MEDIDA DE ATIVIDADE NO CRAQUEAMENTO DO CUMENO DE ÓXIDOS DOPADOS COM SULFATO	179
Ana Carlota B. dos Santos, José Luiz Zotin, Dayse de Almeida Lovatte, Arnaldo da Costa Faro Jr. e Warner Bruce Kover	
TT-36 CINÉTICA DA DESALUMINIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	188
Ruth Leibsohn Martins, Aurita Costa Bragança Leite, Marla Alice I. Duarte, Yiu Lau Lam e Sérgio Torres da Costa	
TT-39 TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE ZEÓLITOS DE POROS MÉDIOS	198
Cláudio José Mota, Leonardo Nogueira, Janaína Gorne e Yiu Lau Lam	
TT-43 ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS SOBRE CATALISADOR ÁCIDO SUPOSTADO	208
Pedro Paulo Nunes e Cleso de Lima Horta Jr.	

TT-44 EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES Ir/Al ₂ O ₃ COM O NÚMERO DE IMPREGNAÇÕES	216
Gilberto Marques da Cruz, David dos Santos Cunha e Turíbio Gomes Soares Neto	
TT-45 ESTUDO POR R.P.E. E POR I.V. DE ZEÓLITA ZSM-5 MODIFICADA POR CROMO	225
Gilberto Marques da Cruz, Cristina Marques Malavolta Sachett, Cynthia Fraga Scofield e Turíbio Gomes Soares Neto	
TT-47 AVALIAÇÃO DE METAIS NOBRES E NÃO NOBRES PARA OXI-REDUÇÃO CATALÍTICA DE POLUENTES GASOSOS	237
Walter Antonio Gomes	
TT-48 INFLUÊNCIA DO CÉRIO NO DESEMPENHO DOS CATALISADORES DE GÁS DE COMBUSTÃO	247
Renata Ghiringhelo Sakamoto e Martin Schmal	
TT-51 VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE PEQUENAS PARTÍCULAS DE Ir LOCALIZADAS NA ESTRUTURA POROSA DE ZEÓLITAS Y	254
Paulo Roberto Nagipe da Silva, Michelle Guenin, Jean Massardier e Roger Frety	
TT-52 DESIDROGENAÇÃO DE METILCICLOHEXANO SOBRE CATALISADORES Pt-Sn/NaY	266
Paulo Roberto Nagipe da Silva, Antonio Souza de Araújo e Francisco Eduardo Silva	
TT-57 PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS EM REAÇÕES E SISTEMAS ENVOLVENDO XILENOS	276
Shantappa Sidramappa Jewur, Gilson Gomes de Medeiros e Antonio Souza de Araújo	
TT-59 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR NiMo ₂ COMERCIAL NO HIDROCRaqueAMENTO SELETIVO DE ÓLEO DE XISTO PARA DIESEL EM LEITO TRIFÁSICO	286
Maria Isabel Pais da Silva e Martin Schmal	
TT-61 ESTUDO DAS REAÇÕES DO TOLUENO E XILENOS SOBRE MORDENITA NUM REATOR DE PULSOS	296
Carlos Alberto Krahl e José Luiz Fontes Monteiro	
TT-62 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO DE CATALISADORES DE PALÁDIO SOBRE A HIDROGENAÇÃO SELETIVA	306
Ary S. Maia, Martin Schmal e Roger Frety	
* TT-63 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Pd/Nb ₂ O ₅ E Pd-Cu/Nb ₂ O ₅ USANDO TPR E TPO	315
Fábio Bellot Noronha, Roger Frety e Martin Schmal	
TT-66 DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CICLOHEXANOL EM PRESENÇA DE DESATIVAÇÃO PARALELA	325
Arnaldo Frydman e José Luiz Fontes Monteiro	
TT-67 DETERMINAÇÃO DA RAZÃO Si/Al ESTRUTURAL DE UMA MORDENITA COMERCIAL	335
José Luiz Fontes Monteiro, M. P. Cartraud, N. Suor Gnep e Michel Guisnet	

TT-68	CONDENSAÇÃO ALDÓLICA DO n-BUTIRALDEÍDO	344
	Mariza Cândida E. Machado, Cristiane Assumpção Henriques e José Luiz Fontes Monteiro	
* TT-69	INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO E DO CONTEÚDO DE CROMO EM CATALISADORES Ni-Cr/SiO ₂ ANALISADOS POR XPS	354
	Lidia Chaloub Dieguez, Martin Schmal e Sandra G. Carrinero de Castro	
* TT-70	ATIVIDADE CATALÍTICA DE Ni/SiO ₂ MODIFICADO POR CROMO	364
	Lidia Chaloub Dieguez, Roger Frety, Yiu Lau Lam e Martin Schmal	
TT-73	ISOPROPANOL TRANSFORMATION ON COPPER SUPPORTED ON REDOX OXIDES ..	374
	R. Swarnakar, M. F. Fossy e J. Barrault	
TT-75	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINAS OBTIDAS EM PRESENÇA DE SOLVENTES ORGÂNICOS	384
	Cecília Maria Coelho de Figueiredo, Edisson Morgado Jr. e Rosana Wassermann	
TT-77	MONITORAMENTO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DE VOLUME E DE SUPER- FÍCIE QUE ACOMPANHAM O PROCESSO DE ULTRAESTABILIZAÇÃO	394
	Ruth Leibsohn Martins, Aurita C. B. Leite, Mauri J. B. Cardoso, Yiu Lau Lam e Sérgio T. da Costa	
TT-78	ESTUDO DA SÍNTESE DE PENTASIS (III): EFEITO DO CO-DIRECIONADOR ETANOL DA FORMAÇÃO DE NÚCLEOS DE ZSM-5	404
	Yiu Lau Lam, Janafna Gorne e Leonardo Nogueira	
TT-81	SABÕES DE NÍQUEL NA OBTENÇÃO DE ESPÉCIES MULTIMETÁLICAS ESTÁVEIS PARA A CATÁLISE DE DIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	413
	Stanlei Ivair Klein, Antonio Carlos Massabni, Sandro Geraldo da Silva Mola e Kátia Zutin Rasera	
TT-82	SÍNTESE DE TIOÉTERES AROMÁTICOS NÃO-SIMÉTRICOS CATALISADA POR COM- PLEXOS DE PALÁDIO CONTENDO TRIFENILFOSFINA, TRIFENILARSINA E TRIFENIL- ESTIBINA	420
	Roberto Santos Barbiéri, Antonio Carlos Massabni e Carlos Roberto Belatto	
TT-83	ESTUDO DA REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS ENTRE O BENZENO E O ÁCIDO TRI- CLOROACÉTICO EM PRESENÇA DE HALOGENETOS METÁLICOS DOS GRUPOS 4B, 5B E 6B	430
	Adelina Costa Neto, Rosane A. S. San Gil	
TT-84	ESTUDO COMPARATIVO DE ESTABILIZANTES DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO	438
	Ana Maria da Costa Ferreira, Cássio T. de Souza Barros e Lúcia L. de Oliveira Duarte	
TT-85	COMPOSTOS COBALTO (II) - TRIETANOLAMINA COMO CATALISADORES DA OXI- DAÇÃO DO GUAIACOL	448
	Alfredo L. M. Lameirão Mateus e Ana Maria da Costa Ferreira	
TT-86	EPOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS ALÍLICOS COM ÁGUA OXIGENADA EM PRESENÇA DE CATALISADORES À BASE DE TUNGSTÊNIO	457
	Elizabeth Roditi Lachter e Georges Gelbard	

TT-88	CARACTERIZAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NÍÓBIO PREPARADO POR HIDRÓLISE DE CHAMA	466
	Wilma de Araujo Gonzalez, Pedro Paulo Nunes, Yiu Lau Lam, Michelle Guenin e Michel Primet	
TT-91	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE N-HETEROCÍCLICOS POR TRANS-[Ru(NH ₃) ₄ P(OEt) ₃ (H ₂ O)] ³⁺	477
	Douglas Wagner Franco e José Aroldo Viana dos Santos, Luiz Alves Marinho, Sílvia de Cas- tro Martins e Neide Maria Souza de Rezende	
TT-92	TESTE DE UM PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA O CÁLCULO DE DISTRIBUI- ÇÕES DE TAMANHOS DE POROS A PARTIR DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ ..	485
	Dante Ferreira Franceschini Filho	
TT-93	IMOBILIZAÇÃO DE CARBONILOS POLIMETÁLICOS EM SÍLICA FUNCIONALIZADA COM PIPERAZINA. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR INFRAVERMELHO, ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO	494
	Oswaldo Lazaro Casagrande Júnior, Dimas R. Vollet e Antonio Eduardo Mauro	
TT-94	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FASES DO CATALISADOR DE Bi ₃ (FeO ₄) (MoO ₄) ₂	504
	Albert Hartmann e Antonio Souza de Araújo	
TT-96	EFEITO DE IMPREGNANTES NA ACIDEZ DE γ-ALUMINA	513
	Antonio de Oliveira Barreto e Luiz Fernando de Moura	
* TT-97	ESTUDO DA ADSORÇÃO DE H ₂ E DE H ₂ S SOBRE CATALISADORES SUPORTADOS À BASE DE NÍQUEL	523
	João Batista Baumgartner, Patrício Moral, Roger Frety e Michelle Guenin	
TT-98	CATALISADORES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS: CONTROLE DE SELETIVI- DADE NO CRESCIMENTO DE CADEIA	533
	Heloisa de Araújo Lima, Adriano Lisboa Monteiro, Michèle Oberson de Souza e Roberto Fer- nando de Souza	
TT-99	REAÇÃO DE METÁTESE DO UNDECILENATO DE METILA USANDO WCl ₆ COMO CA- TALISADOR	541
	Ione Maluf Baibich e Henri Rudler	
TT-100	HIDROGENAÇÃO DO CICLOHEXENO UTILIZANDO FERROCARBONILAS COMO CA- TALISADORES	546
	Ione Maluf Baibich, Regina Buffon e Annelise E. Gerbase	
TT-101	OBTENÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO A PARTIR DO ETANOL	554
	Lúcia Gorenstin Appel, Sônia Elisa de Carvalho Pereira, Zenaide Guimarães e Caetano Moraes	
TT-102	ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE MOLIBDÊNIO E SUA INFLUÊNCIA NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO METANO	566
	Ruth Mara Souza Ramos, Lúcia Gorenstin Appel, Sônia Elisa de Carvalho Pereira, Mitsuki- mi Tsunoda e Fernando Wypych	



- TT-103 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO REGENERADOS EX-SITU 577
Guilherme L. Monteiro de Souza e Ricardo Drolhe M. Pimenta
- TT-106 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES COBRE/SÍLICA PARA DESIDROGENAÇÃO DE ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES INDUSTRIAIS 587
Ayrton Argenton, Gonzalo Siero Gonzalez e Valéria P. Vicentini
- TT-107 PARA-SELETIVIDADE, V: ANÁLISE DA ZEOLITA ZSM-5 POR XPS 602
Sandra C. Castro, Sergio L. Jahn e Dilson Cardoso
- TT-07 HIDROGENAÇÃO DO CO₂ NA PRESENÇA DE CATALISADORES NÍQUEL-MOLIBDÊNIO SUPOSTADOS - ESTUDO DA SELETIVIDADE METANO/METANOL 610
Luiz Probst e Joel Barrault
- TT-53 EFEITOS DE ADITIVOS SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS E SOBRE A TIO-RESISTÊNCIA DE CATALISADORES NI/Al₂O₃ NA REAÇÃO DE TOLUENO E VAPOR D'ÁGUA 619
Daniel Duprez, Magaly Mendez e Sônia Hickel Probst

CONFERÊNCIAS

- . RING AND LATERAL CHAIN ALKYLATION OF TOLUENE OVER ZEOLITE CATALYSTS 631
Claude Naccache, F. Ren Chen, D. Archier, C. Sekkate e G. Coudurier
- . THE USE OF PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON IN OXIDATION REACTIONS FOR THE SYNTHESIS OF FINE CHEMICALS, ESPECIALLY FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF GLUCOSE 647
B. M. Despeyroux e K. Deller

TRABALHOS CONVIDADOS

- . EFEITO DE ADITIVOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS E ATIVIDADES DE CATALISADORES DE NI-Mo/Al₂O₃ 667
Arnaldo da Costa Faro Jr., Sílvio J. V. Machado e Martin Schmal
- . SURFACE PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITIES OF NIOBIC ACID MIXED WITH PHOSPHORIC ACID OR ANTIMONIC ACID 687
Susumo Okazaki e Akito Kurosaki



5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALÍSE

ESTUDOS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS COM CATALISADORES BIOMIMÉTICOS

. Ulf Friedrich Schuchardt¹
. Valdir Mano²
. Rita Aparecida Zoppi²

RESUMO

Estudamos a oxidação de cicloexano com oxigênio molecular em condições ambientais pelo sistema Gif. Encontramos que as quantidades de catalisador utilizadas podem ser reduzidas, obtendo-se número de "turnover" acima de 50 h⁻¹, porém com perda de seletividade. A presença de piridina no meio reacional é essencial e alterações no pH prejudicam a atividade catalítica. O catalisador mostra maior atividade a 20°C, onde observa-se o número máximo de "turnover" em 60 minutos e um aumento da seletividade ao longo da reação. A substituição de zinco metálico por outro agente redutor ou a adição de reagente de transferência de elétrons causaram uma diminuição na quantidade de produtos oxidados. Os resultados obtidos não permitem identificar a espécie cataliticamente ativa nem explicar as mudanças observadas ao longo da reação.

ABSTRACT

The oxidation of cyclohexane with molecular oxygen at ambient conditions has been studied using the Gif system. We have found that the quantity of catalyst used can be reduced, allowing turnover numbers of more than 50 h⁻¹, but the selectivity diminishes. The presence of pyridine is essential and pH changes of the reaction mixture reduce the catalytic activity. The catalyst shows the best activity at 20°C, where the highest turnover number is observed after 60 min. The selectivity increases during the reaction. Substitution of metallic zinc by any other reducing agent and the presence of an electron transfer reagent causes a reduction of the quantity of oxidized products. The results obtained do not allow the identification of the catalytically active species nor explain the changes observed during the reaction course.

1. INTRODUÇÃO

Reações de oxidação estão envolvidas na maioria dos processos biológicos, tais como a transformação e estocagem de energia, a biossíntese e o metabolismo de hormônios, vitaminas e aminoácidos (1). O uso de oxidações biológicas na indústria química traria a vantagem de que as reações poderiam ser realizadas em condições ambientais, consumindo significativamente menos energia que os processos convencionais (1). As oxidações convencionais de hidrocarbonetos saturados usualmente necessitam de con-

¹ Doutor em Química, Professor Titular do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.
² Bacharel em Química, aluno de Mestrado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

dições drásticas como altas temperaturas e pressões, reagentes radicalares ou fortemente eletrofilicos, sendo a reação de difícil controle, formando uma mistura, incluindo produtos de sobre-oxidação (2).

Na natureza, a hidroxilação seletiva de uma ligação C-H é efetuada por sistemas enzimáticos dos quais as monooxigenases, contendo o citocromo P 450, têm sido extensivamente estudadas recentemente (1). O sítio ativo do citocromo P 450 compreende um grupo ferro-porfirina no qual o metal tem um tiolato e uma histidina como ligantes (2). As oxidações biológicas quando repetidas *in vitro* por sistemas análogos chamados biomiméticos ocasionam hidroxilações em posições terciárias e secundárias não impedidas. Por outro lado, estes sistemas fornecem rendimentos muito baixos quando baseados na quantidade de hidrocarbonetos oxidados (2), além de apresentar baixa velocidade de reação que é característica para oxidações biológicas (1).

Em recentes publicações, Barton *et alii* (2-5), descreveram um novo sistema biomimético para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados em condições ambientais, cujas características são a alta seletividade para oxidação em carbonos secundários, formando cetonas como produtos principais, e altos rendimentos comparados com sistemas análogos (3). Este sistema foi denominado Gif (4) e consiste de um sal de ferro(II) dissolvido em piridina e ácido acético, requerendo um agente (normalmente zinco metálico) para reduzir o oxigênio molecular ao íon superóxido, que é a espécie oxidante nas condições experimentais (3).

Nas oxidações de adamantano pelo sistema Gif, Barton *et alii* obtiveram adamantanona como produto principal com seletividade de até 88% (5). O número de "turnover" (mmol de produtos oxidados por mmol de catalisador por hora) geralmente foi baixo para estas oxidações. Por outro lado, para baixas concentrações de catalisador, obteve-se números de "turnover" acima de 100 h⁻¹ (2). Na oxidação do cicloexano, Barton *et alii* encontraram seletividades para cicloexanona (ONA/OL) de até 22,1 com número de "turnover" de 30,3 h⁻¹ (2).

De modo a otimizar o número de "turnover" e a seletividade na oxidação do cicloexano pelo sistema Gif, estudamos a influência das quantidades de cicloexano e de catalisador empregadas, bem como os efeitos da temperatura e do tempo de reação. Testamos ainda a variação do pH e do solvente, bem como a eficiência de outros catalisadores sobre este sistema. Trocamos o zinco metálico por outros agentes redutores e verificamos o efeito de reagentes de transferência de elétrons.

2. EXPERIMENTAL

Foram usados reagentes e solventes de grau analítico. O cicloexano foi purificado por lavagem com ácido sulfúrico concentrado, água, solução de hidróxido de sódio a 5% e água, e então destilado. Os catalisadores de ferro [Fe^{II}Fe^{III}O(CH₃CO₂)₆(C₅H₅N)₃] (6) e [Fe(bipy)₃]Cl₂ (7) foram preparados de acordo com a literatura.

Os produtos das oxidações foram analisados em um cromatógrafo a gás CG-37, equipado com uma coluna empacotada (4 m x 0,125") com 5% de Carbowax 20M sob Chromosorb WHP, acoplada a um detector por ionização em chama, utilizando programação de temperatura de 80°C a 170°C a 8°C por minuto. Ciclooctano foi utilizado como padrão interno e os tempos de retenção observados foram: cicloexano (1,5 min), ciclooctano (3,5 min), cicloexanona (7,8 min) e cicloexanol (9,3 min).

As reações de oxidação foram realizadas em um erlenmeyer de 125 ml, aberto ao ar, usando-se 28 ml de piridina, 2,3 ml de ácido acético, 1,8 ml de água, 1,31 g (20 mmol) de zinco finamente pulverizado, geralmente 1,1 ml (10 mmol) de cicloexano e 8 μmol de catalisador. A mistura foi agitada magneticamente por 4 h a 1000 rpm, suficiente para deixar todo o zinco em suspensão. A temperatura foi ajustada com um banho termostatizado no valor indicado. Na oxidação com acompanhamento cinético, 1 ml da solução foi retirado da mistura reacional a cada 30 minutos. Nos outros experimentos, a mistura reacional foi filtrada após 4 h de reação e a solução analisada por cromatografia gasosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A velocidade de agitação exerce grande influência sobre a seletividade para cicloexanona (ONA/OL) e sobre o número de "turnover", como foi observado por Barton *et alii* (3). Podemos notar que, com agitação muito baixa, parte do zinco se deposita no fundo do frasco e o número de "turnover" cai consideravelmente. Por outro lado, sob agitação muito alta, a seletividade é fortemente reduzida. Em nossos experimentos, a velocidade de agitação é cuidadosamente mantida a 1000 rpm (valor que representa um bom compromisso entre número de "turnover" e seletividade) de modo a fazer com que os resultados sejam comparáveis.

Os catalisadores [Fe(bipy)₃]Cl₂ e [Fe^{II}Fe^{III}O(CH₃CO₂)₆(C₅H₅N)₃] mostram atividades semelhantes na oxidação do cicloexano (números de "turnover" iguais). O primeiro complexo é utilizado em todos os experimentos descritos neste trabalho porque é de fácil preparação e exige poucos cuidados de estocagem. Os complexos bis(dimetilgloximato) de cobalto, diacetato de manganês, diacetilacetato de manganês e tetrafenilpor-

firina de cobalto também foram testados como catalisadores nas reações de oxidação. Os três primeiros apresentam atividades muito baixas (número de "turnover" $< 1 \text{ h}^{-1}$) e produzem apenas cicloexanol. A tetrafenilporfirina de cobalto apresenta um número de "turnover" considerável ($4,2 \text{ h}^{-1}$) mas seletividade muito baixa (0,4).

A influência da quantidade de cicloexano no número de "turnover" e na seletividade é mostrada na Tabela 1. Observamos um crescimento de

Tabela 1. Número de "turnover" (X) e seletividade (ONA/OL) em função da quantidade de cicloexano (CH) (8 μmol de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, 4 h, 20°C).

entr.	CH (mmol)	ONA (mmol)	OL (mmol)	ONA+OL (mmol)	Sel. ONA/OL	X (h^{-1})
01	1,92	0,243	0,025	0,268	9,7	8,4
02	6,12	0,601	0,051	0,652	11,8	20,4
03	10,4	1,021	0,092	1,113	11,1	35,7
04	13,8	0,999	0,076	1,075	13,1	33,6
05	18,0	1,087	0,087	1,174	12,5	36,7

ambos até uma quantidade de 10 mmol de cicloexano e então permanecem aproximadamente constantes, indicando que acima desta quantidade não há mais um controle cinético da reação por parte do cicloexano. Esta tendência de estabilização na quantidade dos produtos de oxidação, mesmo com grande aumento na concentração do substrato, também foi verificada por Barton *et alii* (2) na oxidação do cicloexano.

A quantidade do catalisador influencia fortemente, mas de maneira oposta, a seletividade e o número de "turnover", como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Número de "turnover" (X) e seletividade (ONA/OL) em função da quantidade de catalisador $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2(\text{cat})$ (10 mmol de cicloexano, 4 h, 20°C).

entr.	cat. (μmol)	ONA (mmol)	OL (mmol)	ONA+OL (mmol)	Sel. ONA/OL	X (h^{-1})
06	3,7	0,706	0,118	0,824	6,0	55,7
07	7,0	0,813	0,067	0,880	12,1	31,4
08	10,1	0,871	0,060	0,931	14,5	23,0
09	13,0	0,899	0,056	0,955	16,1	18,4
10	16,0	0,906	0,048	0,954	18,9	14,9
11	20,0	0,928	0,038	0,966	24,4	12,1

O número de "turnover" aumenta fortemente com a redução da quantidade de catalisador. Obtemos 0,824 mmol de produtos oxidados com a utilização de 3,7 μmol de catalisador. Este valor aumenta muito pouco (para 0,966 mmol) quando aumentamos em cerca de 5 vezes a quantidade de catalisador, o que significa uma forte redução no número de "turnover". A seletividade apresenta melhores valores para altas concentrações do catalisador. Isto tam-

bém foi observado por Barton *et alii* (2) na oxidação da adamantano. Aparentemente este comportamento está relacionado com a estabilidade do catalisador que sofre uma gradual degradação durante o processo, talvez por decomposição ou hidrólise. Mesmo a baixas concentrações o catalisador possui atividade suficiente para realizar boas conversões, porém a degradação faz com que a seletividade seja menor.

Obtivemos as maiores quantidades de produtos de oxidação em reação a 20°C , como pode ser visto na Tabela 3. Com aumento de temperatura há

Tabela 3. Número de "turnover" (X) e seletividade (ONA/OL) em função da temperatura da reação (10 mmol de cicloexano, 7,9 μmol de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, 4 h).

entr.	Temp. ($^\circ\text{C}$)	ONA (mmol)	OL (mmol)	ONA+OL (mmol)	Sel. ONA/OL	X (h^{-1})
12	10	0,808	0,080	0,888	10,1	30,0
03	20	1,021	0,092	1,113	11,1	35,7
13	37	0,419	0,033	0,452	12,7	15,3
14	52	0,381	0,027	0,408	14,1	13,8
15	62	0,342	0,024	0,366	14,2	12,4
16	79	0,237	0,015	0,252	15,8	8,5

diminuição acentuada do número de "turnover", como também observado por Barton *et alii* (3) na oxidação do adamantano. A redução do número de "turnover" a 10°C pode ser explicada por uma reação mais lenta entre zinco e oxigênio molecular, que nestas condições passa a controlar a velocidade da reação, e não por uma perda de atividade do catalisador. Este é um aspecto característico dos sistemas biológicos, em que as enzimas, que são as espécies cataliticamente ativas, apresentam um máximo de atividade em uma faixa ótima de temperatura (1). O aumento da seletividade em temperaturas maiores é contrário ao comportamento de catalisadores clássicos. No entanto devem se formar outros produtos não detectados, visto que o cicloexano continua a ser consumido. Portanto, a seletividade global para cicloexano deve sofrer redução.

As influências do pH do meio reacional podem ser analisadas através da Tabela 4. Para variar o pH substituímos os 1,8 ml de água pela mesma quantidade de soluções 1 M de ácido sulfúrico, hidróxido de potássio e ácido perclórico, mas notamos que estas substituições causam uma redução no número de "turnover". Somente para o sistema com ácido sulfúrico há uma melhora na seletividade de 11,1 para 13,0; nos outros sistemas diminui para 6,0 e 4,8, respectivamente. A completa substituição de piridina por acetona reduz drasticamente a quantidade de produtos oxidados e inverte a seletividade, produzindo cicloexanol 24 vezes mais que cicloexano. A utilização de uma solução 1:1 de acetona/piridina como solvente

Tabela 4. Número de "turnover" (X) e seletividade (ONA/OL) em função do pH e do solvente (10 mmol de cicloexano, 7,9 μ mol de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, 1,8 ml de solução aquosa 1 M de KOH, H_2SO_4 e HClO_4 , 4 h, 20°C).

entr.	solução/ solvente	ONA (mmol)	OL (mmol)	ONA+OL (mmol)	Sel. ONA/OL	X (h ⁻¹)
03	piridina	1,021	0,092	1,113	11,1	35,7
17	KOH/piridina	0,612	0,102	0,714	6,0	22,6
18	H_2SO_4 /piridina	0,611	0,047	0,658	13,0	20,8
19	HClO_4 /piridina	0,298	0,062	0,360	4,8	11,4
20	Acetona	0,001	0,024	0,025	0,04	0,8
21	Acetona/piridina	0,682	0,091	0,773	7,5	24,8

mostra-se satisfatória, pois a diminuição no número de "turnover" e na seletividade em relação à reação padrão não é muito acentuada. Barton *et alii* (5) também realizaram oxidações do cicloexano, substituindo metade da piridina por acetona, e conseguiram manter o mesmo número de "turnover" que o observado em piridina pura, porém com seletividade bem menor (3,6) que a observada por nós.

A velocidade do consumo de oxigênio não pode ser usada para a análise cinética da oxidação do cicloexano, uma vez que o consumo é constante enquanto há zinco presente no meio reacional, e cessa totalmente depois que o zinco é consumido. Acompanhamos, portanto, a reação pelas quantidades de cicloexanona e cicloexanol formadas. Verificamos pela Tabela 5 que o número de "turnover" não é constante durante a reação. Observamos um

Tabela 5. Número de "turnover" (X) e seletividade (ONA/OL) em função do tempo de reação (10 mmol de cicloexano, 7,9 μ mol de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, 20°C).

tempo (min)	ONA (mmol)	OL (mmol)	ONA+OL (mmol)	Sel. ONA/OL	X (h ⁻¹)
30	0,099	0,071	0,170	1,4	43,0
60	0,319	0,069	0,388	4,6	49,1
90	0,429	0,092	0,521	4,7	44,0
120	0,540	0,090	0,630	6,0	39,9
150	0,688	0,080	0,768	8,6	38,9
180	0,811	0,078	0,889	10,4	37,5
210	0,821	0,090	0,911	9,1	32,9
240	0,848	0,080	0,928	10,6	29,4

crescimento no início da reação, atingindo o valor máximo de 49,1 h⁻¹ em cerca de 60 minutos, havendo em seguida um decaimento gradual. Cerca de 80% da produção de cicloexanol é obtida nos primeiros 30 minutos, atingindo um valor máximo a 90 minutos (0,092 mmol) onde permanece aproximadamente constante. Após 30 minutos, há quase exclusivamente produção de cicloexanona, indicando que o catalisador se torna muito mais seletivo e

a seletividade total aumenta de 1,4 para 10,6. Isto mostra que nos primeiros minutos o mecanismo de oxidação é diferente e que a espécie catalítica produtora de cicloexanona é somente formada durante a reação. O decaimento no número de "turnover" ao longo da reação não deve ser atribuído à redução das quantidades de cicloexano e de zinco, já que aproximadamente 6 e 7 mmol destes reagentes podem ser recuperados ao final da reação. Acreditamos que esse comportamento possa ser resultado de uma lenta decomposição da espécie cataliticamente ativa sob as condições de reação, porém ainda não possuímos dados definitivos para comprovar esta hipótese. Em seus estudos cinéticos sobre oxidação de adamantano, Barton *et alii* (2) relataram que a metade dos produtos de oxidação é formada entre os primeiros 35 e 50 minutos de reação. Por outro lado, não foi dada nenhuma explicação para a posterior diminuição da velocidade de oxidação.

A substituição de zinco por outros agentes redutores (cobre, ferro e ácido ascórbico) resulta em uma forte diminuição do número de "turnover" como pode ser visto na Tabela 6. Observa-se uma pequena melhora na

Tabela 6. Número de "turnover" (X) e seletividade (ONA/OL) em função do agente redutor e da presença de reagente de transferência de elétrons (10 mmol de cicloexano, 7,6 μ mol de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, 20 mmol de agente redutor, 1 mmol de quinona, 4 h, 20°C).

entr.	Agente redutor/ quinona	ONA (mmol)	OL (mmol)	ONA+OL (mmol)	Sel. ONA/OL	X (h ⁻¹)
03	Zn ⁰	1,021	0,092	1,113	11,1	35,7
22	Cu ⁰	0,264	0,031	0,295	8,5	9,7
23	Fe ⁰	0,152	0,011	0,163	13,8	5,4
24	ácido ascórbico	0,144	0,072	0,216	2,0	7,1
25	Zn ⁰ /hidroquinona	0,404	0,079	0,483	5,1	15,3
26	Zn ⁰ /antraquinona	0,435	0,067	0,502	6,5	15,9
27	Zn ⁰ /fenantroquinona	0,363	0,055	0,418	6,6	13,2

seletividade para reações feitas em presença de ferro, enquanto em presença de ácido ascórbico obtêm-se valores muito baixos. A utilização de reagentes de transferência de elétrons (hidroquinona, antraquinona e fenantroquinona) também não melhora a eficiência do sistema. Pelo contrário, houve diminuição no número de "turnover" e na seletividade. Isto contrasta com os resultados obtidos por Barton *et alii* na oxidação de adamantano (3), que observaram um leve aumento na quantidade de produtos de oxidação formados e uma aceleração no consumo de zinco. Como observado por nós, a seletividade diminui para metade do valor obtido em reações na ausência de quinonas.

4. CONCLUSÕES

Os nossos estudos comprovaram que o sistema desenvolvido por Barton

et alii é o mais eficiente para a oxidação do cicloexano nas condições ambientais. Tentativas de substituição do catalisador, do solvente e do agente redutor de oxigênio molecular resultaram em forte perda da atividade catalítica. O catalisador deve ser um complexo de ferro(II) do tipo baixo "spin" com ligantes nitrogenados fortes, como os encontrados em sistemas biológicos na forma de complexos ferro-porfirina. Embora bem conhecidas as características do catalisador, não se entende ainda seu mecanismo de atuação. Necessitamos esclarecer porque a quantidade de produtos oxidados não aumenta linearmente com a quantidade de catalisador, porque a seletividade do catalisador aumenta durante o processo e como sua decomposição pode ser evitada. Pretendemos ainda utilizar a redução eletroquímica do oxigênio molecular, tendo em vista que esta mostra um rendimento de Coulomb de 60% enquanto o sistema químico com zinco metálico atinge no máximo 34% (5).

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Nitrocarbano S.A.. Os autores agradecem as bolsas concedidas pelo CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- (1) SHELDON, R.A. & KOCHI, J.K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. New York, Academic Press, 1981, p. 424.
- (2) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part 4. The Gif System for Selective Oxidation using Molecular Oxygen. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (6): 947-955, 1986.
- (3) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part 5. Studies of the Catalytic Gif System for Oxidation with Molecular Oxygen, and a Working Hypothesis on the Mechanism. Nouv. J. Chim. 10 (7): 387-398, 1986.
- (4) BARTON, D.H.R. et alii. On the Mechanism of the Gif System for the Oxidation of Saturated Hydrocarbons. Tetrahedron Lett. 26 (4): 447-450, 1985.
- (5) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part 10. A Comparative Study of Chemical and Electrochemical Processes (Gif and Gif-Orsay Systems) in Pyridine, in Acetone and in Pyridine-co-solvent Mixtures. Tetrahedron 44 (4): 1091-1106, 1988.
- (6) DZIOBKOWSKI, C.T. et alii. Magnetic and Spectroscopic Properties of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3$, L = H_2O or $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Direct Observation of the Thermal Barrier to Electron Transfer in a Mixed-Valence Complex.

Inorg. Chem. 20 (3): 679-684, 1981.

- (7) FERGUSON, J.E. & HARRIS, G.M. A Spectral Study of Bis-2,2'-bipyridyl Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. J. Chem. Soc. (A). (10): 1293-1296, 1966.

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS 12-METALFOSFATOS

(W,Mo) - CONVERSÃO DO ETANOL

- . Elizabeth Francisca de Santana¹
- . Lucía Maria Pires de M. Carmo²
- . Jean Guillaume Eon³

RESUMO

Os 12-molibdofosfatos $K_3-xH_xPMo_{12}O_{40}$ e 12-molibdotungstosfosfatos $K_3PMo_yW_{12-y}O_{40}$ ($y=0,2,3,12$) foram preparados e caracterizados. A técnica de preparação empregada possibilita a obtenção seletiva dos isômeros de substituição $\alpha-1,4$ e $\alpha-1,4,9$. Os parâmetros cinéticos da conversão de etanol a acetaldeído foram determinados e comparados uma vez que estes catalisadores apresentam mesmas estruturas primária e secundária, e características texturais próximas. As atividades oxidante e desidratante mostram-se independentes do teor ácido, e diretamente correlacionadas com a presença de oxigênio ponte Mo-O-Mo, sendo que estas atividades variam em sentido oposto. Um mecanismo é proposto para as duas reações.

ABSTRACT

The 12-molybdophosphates $K_3-xH_xPMo_{12}O_{40}$ and 12-molybdotungstophosphates $K_3PMo_yW_{12-y}O_{40}$ ($y=0,2,3,12$) have been prepared and characterized. Special preparation techniques have been employed in order to obtain selectively the substitution isomers $\alpha-1,4$ and $\alpha-1,4,9$. The kinetic parameters for conversion of ethanol to acetaldehyde have been determined and compared since all these catalysts exhibit the same primary and secondary structures and similar textural characteristics. The activities for oxidation and dehydration reactions have been found to be independent from Bronsted acidity, and to correlate to the presence of bridge oxygens Mo-O-Mo, these activities varying in an opposed way. A mechanism is proposed for both reactions.

1. INTRODUÇÃO

Entre os fatores que determinam a atividade catalítica dos óxidos mistos para reações de oxidação seletiva, a estrutura local é um dos mais importantes (1). Entretanto, superfícies de amostras policristalinas apresentam normalmente heterogeneidades de composição e estrutura. Para os sais dos 12-heteropoliânions $XM_{12}O_{40}$ no estado sólido (estrutura de Keggin) os poliânions topologicamente isolados podem ser considerados como partículas de microsuperfície homogênea e bem definida.

Numerosos autores estudaram as propriedades físico-químicas de molibdofosfatos tais como acidez, textura e propriedades redox em relação com as propriedades catalíticas (2-11). No entanto, algumas questões permane-

¹ Mestre em Química, Receita Federal.

² Química, Instituto Militar de Engenharia.

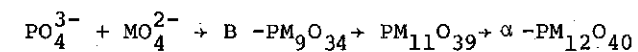
³ Dr d'Etat, Professor, Instituto Militar de Engenharia.

cem, principalmente no que diz respeito à influência da microporosidade e à natureza dos sítios ativos. Um estudo mecanístico da oxidação da acroleína foi realizado recentemente (12): considerações teóricas permitiram apontar o oxigênio "ponte" Mo-O-Mo como o sítio ativo. A análise do espectro infra-vermelho do ânion de Keggin após redução confirma esta hipótese (9).

O presente trabalho teve por objetivo comprovar diretamente o papel do oxigênio ponte através da comparação das atividades oxidantes de vários isômeros geométricos de substituição $K_3PMo_yW_{12-y}O_{40}$.

2 - SÍNTESE E NOMENCLATURA DOS 12-TUNGSTOFOSFATOS SUBSTITUÍDOS

O poliânion $PM_{12}O_{40}$ (M=Mo ou W) é obtido por acidificação de uma solução contendo os íons MO_4^{2-} (molibdatos ou tungstos) e fosfatos PO_4^{3-} , provavelmente através do seguinte processo de construção (13):



A estrutura destes poliânions é mostrada na fig. 1.

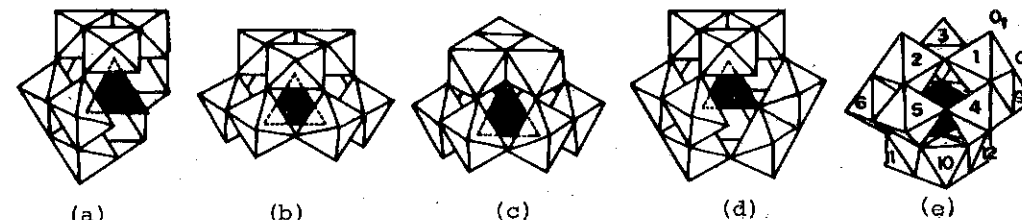


Figura 1:
Estrutura dos poliânions intervindo na síntese do ânion de Keggin:
a) $\beta-PM_9$, b) $\alpha-PM_9$, c) $\alpha\beta-PM_9$, d) $\alpha-PM_{11}$, e) $\alpha-PM_{12}$ (com nomenclatura IUPAC, e tipos de oxigênio).

A separação das três etapas, e portanto dos dois anions "defeituosos" intermediários torna possível a preparação de isômeros de substituição bem definidos. Técnicas de preparação foram desenvolvidas na literatura para a síntese do sal solúvel $\beta-Na_8HPW_9O_{34}$ e a partir deste do sal $\alpha-K_7PW_9Mo_2O_{39}$ (14). Neste último, o poliânion pode ser completado por molibdênio ou tungstênio.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Métodos de Preparação

- 1) O ácido fosfomolibdico $H_3PMo_{12}O_{40}$ da VETEC S.A. foi recristalizado em meio aquoso e seco a 50°C.
- 2) Os fosfomolibdatos de potássio $K_3-xH_xPMo_{12}O_{40}$ foram preparados a partir do ácido e K_2CO_3 por evaporação ($x=0,5,1,1,5$). O sal neutro foi também precipitado com KCl e separado por centrifugação.

- 3) O fosfotungstato de potássio foi precipitado a partir de $H_3PW_{12}O_{40}$ (VETEC S.A.) e KCl.
- 4) O sal $K_3PW_9Mo_3O_{40}$ (c) foi precipitado a partir de $H_3PW_3Mo_3O_{40}$, o qual foi obtido segundo a literatura (15). A letra "c" (comum) distingue este sal do isômero descrito no item seguinte.
- 5) Os intermediários defeituosos $\beta-Na_8HPW_9O_{34}$ (I) e $\alpha-K_7PW_9Mo_2O_{39}$ (II) assim como $\alpha-K_3PW_9Mo_3O_{40}$ foram preparados segundo a literatura (14).
- 6) $\alpha-K_3PW_9Mo_2WO_{40}$ foi obtido por uma técnica paralela, substituindo, na última etapa, o molibdato de sódio pelo tungstato $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.

3.2 - Técnicas de Caracterização

Os catalisadores acima descritos foram caracterizados por meio das técnicas seguintes: espectrometria no infra-vermelho (Perkin Elmer 1710), amostra preparada com KBr (1%) - difração de raios X (Philips) radiação CuK microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-U3)-adsorção de N_2 , método B.E.T. Os sais do item 2 foram igualmente analisados (teor de K e Mo) por espectrometria de absorção atômica (Varian Techtron AA6).

3.3 - Teste Catalítico

Estes catalisadores foram testados na reação de decomposição do etanol (desidratação a eteno e oxidação desidrogenante a acetaldeído) usando um microreator de leito fixo contínuo à pressão atmosférica (composição média de alimentação: 1% etanol, 20% O_2 , 79% N_2). Os produtos foram analisados por cromatografia em fase gasosa (Perkin Elmer - coluna Porapak Q). A ausência de difusão externa foi verificada para tempos de residência próximos a um segundo.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Preparação e Caracterização

A tabela 1 mostra o resultado da análise química para alguns sais ácidos de potássio.

Tabela 1: Teores de K e o Mo nos 12-fosfomolibdatos

Amostra	Agente de Precipitação	Valor Teórico		Valor Encontrado		Composição Real
		K%	Mo%	K%	Mo%	
$K_3PMo_{12}O_{40}$	(KCl)	6,03	59,38	5,37	53,66	$K_3PMo_{12}O_{40}$
$K_3PMo_{12}O_{40}$	K_2CO_3	6,03	59,38	5,29	62,22	$K_{2,5}H_{0,5}PMo_{12}O_{40}$
$K_{2,5}H_{0,5}PMo_{12}O_{40}$	K_2CO_3	5,07	59,96	4,10	62,0	$K_2HPMo_{12}O_{40}$

A estrutura primária dos heteropoliânions foi confirmada por infra-vermelho para todos os catalisadores preparados, incluindo o ácido / $H_3PMo_{12}O_{40}$ depois do teste catalítico, comprovando a estabilidade do ânion de Keggin durante a reação. Os intermediários (I e II) também foram analisados (fig 2), permitindo o acompanhamento da formação da estrutura primária dos isômeros de substituição.

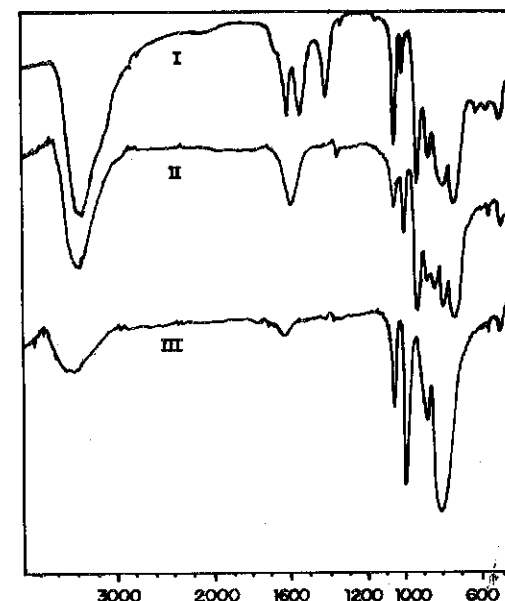
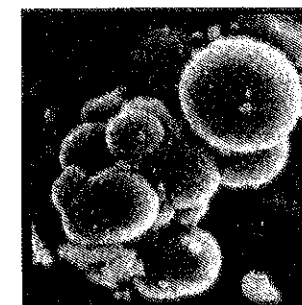


Figura 2: Espectro no infra-vermelho dos intermediários (I e II) (ver texto) e do ânion de Keggin.

Verificou-se que os vários sais de potássio precipitados apresentam com boa cristalinidade a estrutura secundária descrita por Brown (16). Os difratogramas dos sais ácidos $K_{3-x}H_xPMo_{12}O_{40}$ demonstram a presença de duas fases: o sal e o ácido (fig 3). Só o difratograma do sal $K_3PW_9Mo_2WO_{40}$ revelou a presença de impureza (provavelmente ácido tungstico).



$\alpha-K_3PW_9Mo_3O_{40}$ seco a $180^\circ C$
(MEV, $1cm = 4\mu$)

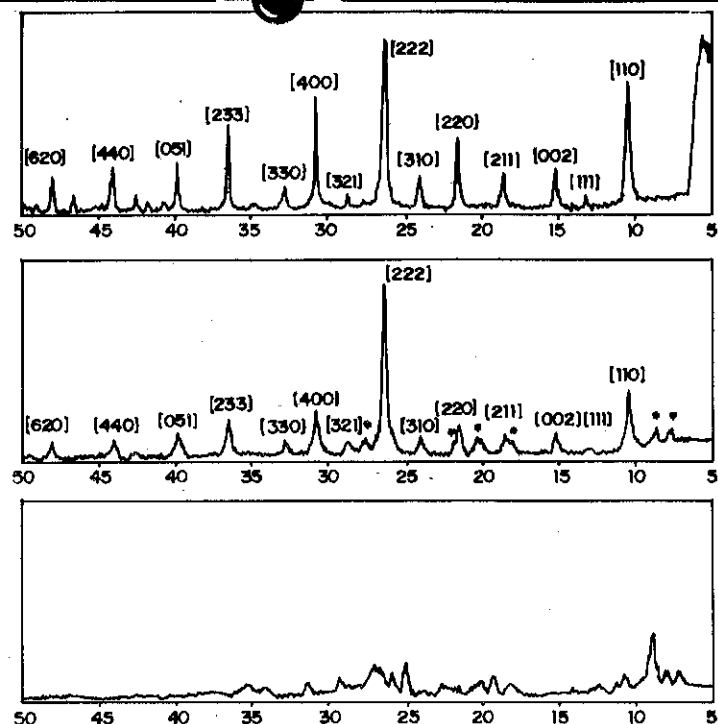


Figura 3: Difratograma após calcinação a 300°C (ar), de cima para baixo: a) $K_3PMO_{12}O_{40}$, b) $K_{1,5}H_{1,5}PMO_{12}O_{40}$, c) $H_3PMO_{12}O_{40}$ (marcado com asterisco no espectro b).

A tabela 2 mostra os resultados da caracterização textural (B.E.T. e microscopia eletrônica). Ver também foto na página anterior.

Tabela 2: Caracterização Textural dos Diversos Catalisadores

Catalisador	m^2/g	Características Porosas	MEV (forma)
$\alpha-K_3PMo_3W_9O_{40}$	57	Microporoso	Esférico
$\alpha-K_3PMo_3W_9O_{40}$ (tratado a 200°C)	66	Microporoso	-
$K_3PMo_3W_9O_{40}$ comum	77	Microporoso	Esférico
$K_3PMO_{12}O_{40}$	58	Microporoso	Esférico
$\alpha-K_3PW_{10}Mo_2O_{40}$	31	Não poroso	Aglomerado
$K_3PW_{12}O_{40}$	64	Microporoso	-
$H_3PMO_{12}O_{40}$	1,0	Não poroso	Aglomerado

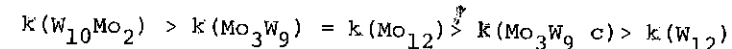
4.2 - Atividade Catalítica

Os produtos principais da reação foram eteno, água e acetaldeído. Para alguns catalisadores, foram observados traços de éter etílico ou acetato de etila. A fig 4 mostra as curvas de rendimento em função da temperatura de reação. Os parâmetros cinéticos da reação de oxidação, obtidos a baixa conversão (15%), são dados na tabela 3 para os catalisadores que apresentaram uma atividade relevante. A lei cinética é aproximadamente idêntica para todos os catalisadores, com $v=kexp(-E/RT)$ $E=10$ kcal/mol.

Tabela 3: Parâmetros Cinéticos dos 12-Metalofosfatos na Reação de Oxidação do Etanol.

Catalisadores	Ordens		E_a ap. (oxid) kcal/mol	k moles/ m^2 cat.
	f (pO_2)	f ($pEtOH$)		
$H_3PMO_{12}O_{40}$	zero	0,20	14,10	$7,63 \times 10^{-2}$
$K_3PMO_{12}O_{40}$	0,12	0,25	8,78	$8,26 \times 10^{-6}$
$\alpha-K_3PW_9Mo_3O_{40}$	zero	0,30	8,36	4×10^{-6}
$\alpha-K_3PW_{10}Mo_2O_{40}$	zero	zero	10,9	$5,57 \times 10^{-4}$

Observa-se que os rendimentos são praticamente semelhantes para os sais $K_{3-x}H_xPMO_{12}O_{40}$. Em contraste estes rendimentos dependem de maneira drástica da composição e estrutura primária. Verifica-se na fig 4 a seguinte sequência (S) para a atividade oxidante:



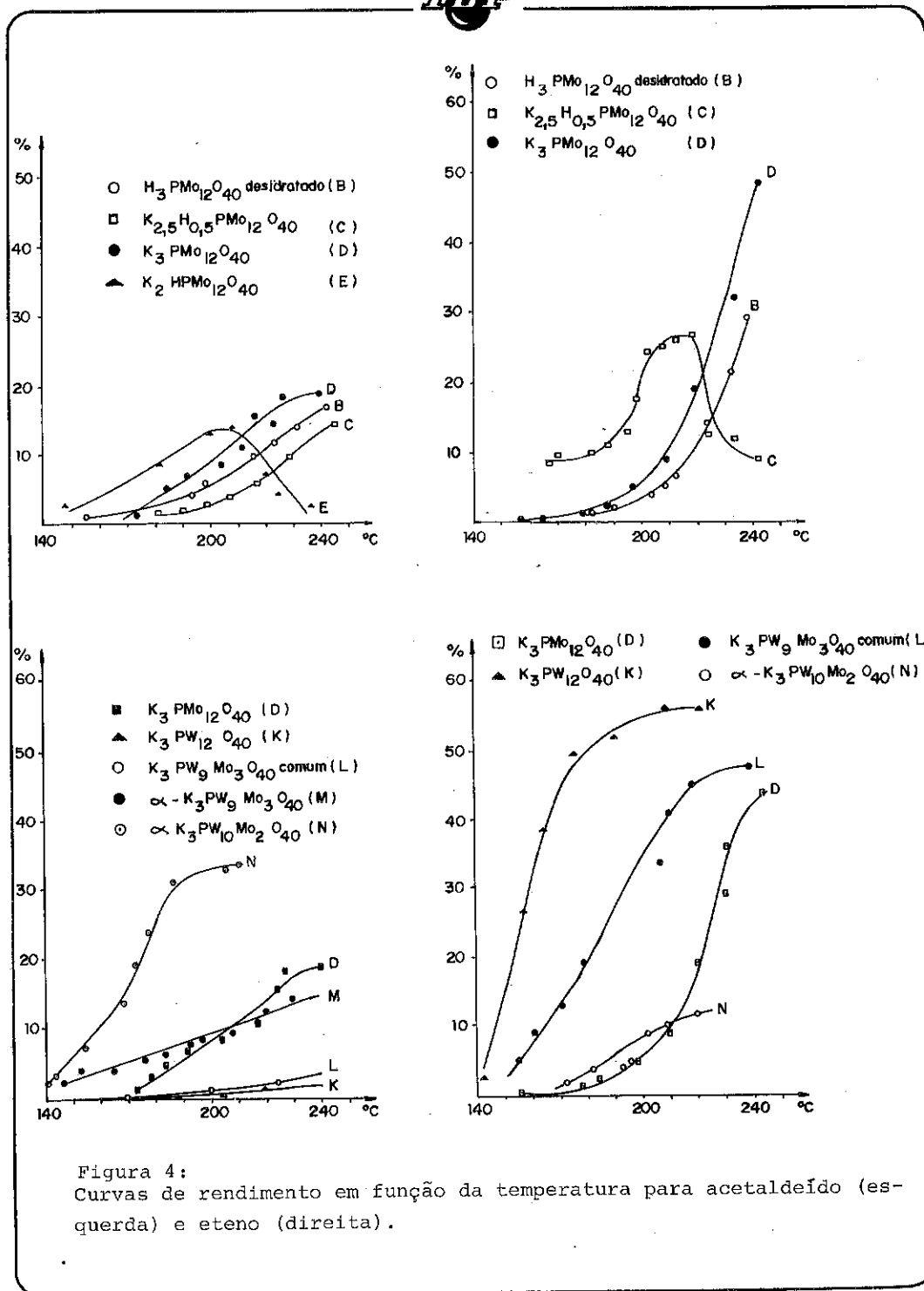
É interessante constatar que a atividade desidratante segue a ordem inversa.

5. DISCUSSÃO

5.1 - Influência da Área Específica e da Acidez

Os catalisadores da série $K_{3-x}H_xPMO_{12}O_{40}$ apresentam duas fases cristalinas: foi mostrado recentemente (17) que um núcleo do sal de potássio é revestido epitaxialmente por uma camada do ácido não precipitado. Nossas curvas de rendimento mostram que a atividade catalítica é totalmente independente da área específica. Este fenômeno, já conhecido, foi interpretado pela hipótese da fase pseudo-líquida (15). É admitido que moléculas polares penetram a rede do ácido fosfomolibdico, forçando a expansão do cristal (fenômeno de absorção).

É admitido paralelamente que sais insolúveis possuem uma área elevada e obedecem ao fenômeno de adsorção. No entanto os autores não consideraram a microporosidade destes sais em relação com as propriedades catalíticas, nem a existência possível de microporos dentro da faixa de tempera



tura da reação para o próprio ácido fosfomolibdico. Apesar dos cristalógrafos considerarem o espaço intersticial dos sais insolúveis como insuficiente para permitir a formação de hidratos (16), foi demonstrado que esta microporosidade tem origem estrutural (6). Considerando que a pré-adsorção de nonano diminui significativamente o volume microporoso(5), não podemos excluir a possibilidade de penetração do etanol nos canais estruturais dos cristais de catalisadores. Nesta hipótese a reação pode ocorrer na superfície externa e interna dos fosfomolibdatos.

Vários autores discutiram a influência da acidez de Bronsted nas reações de oxidação seletiva sobre heteropoliânions(2-4), assim como a evidência de acidez residual na preparação de alguns sais neutros (solúveis). Nossos resultados mostram que a oxidação do etanol independe totalmente do grau de acidez, e, portanto, que as propriedades oxidantes tem origem no poliânion. A mesma observação para a atividade desidratante, no entanto, sugere que sítios ácidos podem ser criados pela própria reação.

5.2 - Natureza do Sítio Ativo

Os 12-metalofosfatos, assim como a maioria dos catalisadores de oxidação seletiva, seguem o mecanismo de Mars e Van Krevelen: o oxigênio da rede cristalina do catalisador é consumido e repostado de maneira cíclica durante a reação. A estrutura deste poliânion permite distinguir o oxigênio da ponte Mo-O-Mo (O_p) e o oxigênio oxo Mo=O (O_t) (fig 1). A reatividade de destes dois tipos de oxigênio pode ser determinada por substituição controlada do tungstênio pelo molibdênio no 12-tungstofosfato. A total inatividade deste composto em relação à reação de oxidação permite com efeito considerar como inertes os oxigênios W=O e W-O-W.

Por outro lado, o isomorfismo estrutural (primário e secundário) assim como a semelhança nas características texturais dos vários isômeros (sais neutros) preparados neste trabalho (com exceção talvez do $W_{10}Mo_{12}$) torna possível uma correlação direta entre atividade catalítica e grau de substituição do poliânion (fig 5).

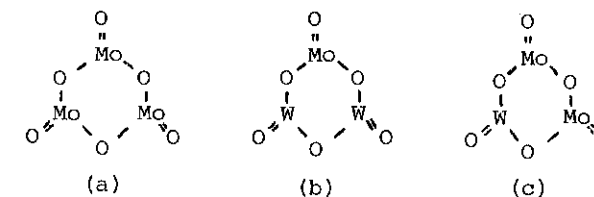


Figura 5:
 Estrutura idealizada da "superfície" dos poliânions substituídos:
 a) W_9Mo_3 , b) W_9Mo_3 "c", c) $W_{10}Mo_2$.

Assim, a sequência ordenada (S) mostra que a presença do oxigênio ponte Mo-O-Mo é necessária para assegurar a atividade oxidante do poliânion.

5.3 - Mecanismo Reacional

A sequência inversa a (S) observada para a reação de desidratação leva a pensar que a acidez de Bronsted necessária (e inicialmente ausente no catalisador) é proporcionada pela reação de oxidação. Propomos então que dois átomos de hidrogênio oriundos da molécula de etanol desidrogenada, após oxidação pelo poliânion ($2H \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), tenham um tempo de vida suficiente para agir como sítios de desidratação. O mecanismo mostrado fig 6, sugerindo que a eliminação de água é a etapa limitante da reação de oxidação, é compatível com as ordens de reação determinadas. Segundo este esquema reacional, desidratação e desidrogenação oxidante são reações competitivas onde a seletividade é função da estabilidade do proton na superfície do poliânion reduzido. Esta estabilidade por sua vez depende claramente da natureza do metal presente uma vez que o tungstênio mantém ligações mais fortes com o oxigênio que o molibdênio, e que os ácidos correspondentes são correlativamente mais fortes (6).

6. CONCLUSÕES

A comparação das propriedades catalíticas dos heteropolícompostos preparados e caracterizados neste trabalho permitiu identificar o sítio ativo da reação de oxidação desidrogenante do etanol como sendo o oxigênio ponte Mo-O-Mo dos poliânions localizados tanto na superfície externa do grão, como também nos canais estruturais. Para justificar a sequência de atividade observada, foi proposto um mecanismo levando em consideração as propriedades oxidantes e ácidas destes compostos. Um estudo físico-químico do sistema etanol-poliânion, entretanto, está em desenvolvimento com a finalidade de comprovar e entender melhor as diferentes etapas da reação.

BIBLIOGRAFIA

- 1) VEDRINE, J.C., COUDURIER, G., FORISSIER, M. e VOLTA, J.C. Mat.Chem.and Physics **13**, 365 (1985).
- 2) ZIOLKOWSKI, J; J. Catal; **100**, 45 (1986).
- 3) AI, M. J.Catal. **71**, 88 (1981).
- 4) OKUHARA, T., KASAI, A., HAYAKAWA, N., YONEDA, Y. e MISONO, M. J.Catal. **83**, 121 (1983).
- 5) MOFFAT, J.B. e McMONAGLE, J.B. J.Catal. **91**, 132 (1985).
- 6) GREGGI, S.G., TAYABB, M.M., J.C.S.Faraday Trans I **74**, 348 (1978).
- 7) MOFFAT, J.B. 4 Simp.Int.de Prep. de Catal. Cl.1, Bélgica (1986)
- 8) AKIMOTO, M., TSUCHIDA, T., SATO, K. e ECHIGOYA, E. J.Catal. **72**, 83 (1981).

- 9) MIZUNO, M., KATAMURA, K., YONEDA, Y. e MISONO, M., J.Catal., **83**, 384 (1983).
- 10) EGUCHI, K., TOYOZAWA, Y., YAMAZOE, N. e SEIYAMA, T., J.Catal., **83**, 32 (1982).
- 11) KONISHI, Y., SAKATA, K., MISONO, M. e YONEDA, Y., J.Catal., **77**, 169 (1982).
- 12) AKIMOTO, M., IKEDA, H., ECHIGOYA, E. e OKABE, A., J.Catal., **89**, 196 (1984).
- 13) SERWICKA, E.M., BLACK, H.J. e GOUDENOUGH, J.B., J.Catal., **106**, 23 (1987).
- 14) HERVE, G. e TEZE, A., Inorg.Chem. **16**, 2115 (1977).
- 15) MASSART, R., CONTANT, R., FRUCHART, J.M. e CIABRINI, J.P., Inorg.Chem. **16**, 2916 (1977).
- 16) MISONO, M., MIZUNO, N., KATAMURA, K., KASAI, A., KONISHI, Y., SAKATA, K., TOSHIO, O. e YUKIO, Y., Bull.Soc.Chem.Jap., **55**, 400 (1982).
- 17) BROWN, G.M., NOE, M., SPIRLET, F. e BUSING, W.R., Acta Cryst. **B33**, 1038 (1977)
- 18) BLACK, J.B., CLAYDEN, N.J., SCOTT, J.D., SERWICKA, E.M. e GOUDENOUGH, J.B., J.Catal., **106**, 1 (1987).

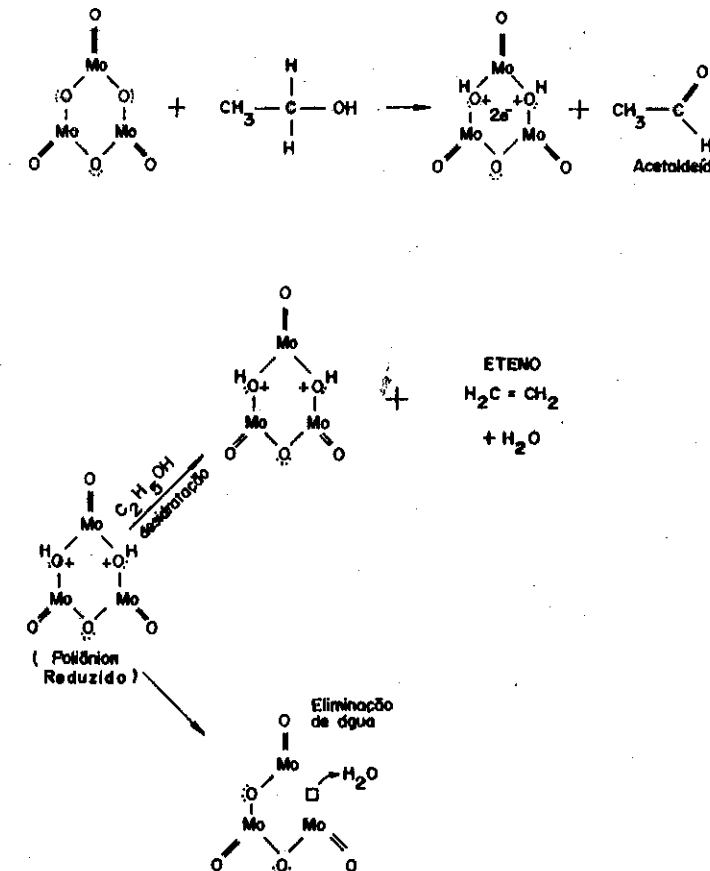


Figura 6:
Mecanismo proposto para as reações competitivas de desidratação e desidrogenação.

5° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS DE TERRA RARA - QUANDO UTILIZADOS COMO SUPORTES-
SÔBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DO NÍQUEL.

. Joël BARRAULT¹
. Sonia HICKEL PROBST²
. A. CHAFIK¹

RESUMO

Mostramos que as propriedades catalíticas do níquel são modificadas quando os óxidos de cério e de lantânio são utilizados como suportes. Estas modificações são estudadas através da quimissorção de hidrogênio, hidrogenação do benzeno, hidrogenação do monóxido de carbono e hidrogenação competitiva de benzeno e tolueno. As influências do teor de metal e da temperatura de redução foram analisadas.

ABSTRACT

We show that the catalytic properties of nickel are modified when cerium oxide and lanthanum oxide are used as supports. These modifications are studied here through the chemisorption of hydrogen, the hydrogenation of benzene and of carbon monoxide and of the competitive hydrogenation of benzene and of toluene. The influence of the metal content and of the reduction temperature were analyzed.

1 INTRODUÇÃO

A noção de forte interação entre metal e suporte (F.I.M.S.) com a consequente modificação de certas propriedades catalíticas foi apresentada pela primeira vez, por Schwab (1) em 1958. Contudo, somente a partir de 1978, após as publicações de Tauster et Alii (2,3) que importantes trabalhos foram desenvolvidos sobre o tema.

Diversos autores constataram que as propriedades de quimissorção de metais depositados sobre óxidos redutíveis tais como, TiO_2 , MnO_x e NbO_y , eram consideravelmente modificadas quando a redução do catalisador era efetuada a altas temperaturas (>500°C). Além do que, estas modificações conduziam à importantes alterações de atividade e seletividades na reação de hidrogenação do monóxido de carbono.

¹ Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique / CNRS

² U.F. Sta. Catarina - Dept^o Química

Atualmente várias são as hipóteses emitidas para explicar as causas destas modificações :

- aumento da dispersão do metal e diminuição do tamanho das partículas metálicas,
- redução parcial e superficial do suporte nas proximidades das partículas metálicas,
- modificações eletrônicas do metal que se encontra em contacto com o suporte reduzido-alguns estudos mostram que uma transferência eletrônica localizada e superficial pode ocorrer entre o metal e o suporte -,
- criação de "centros" de reação heteronucleares envolvendo o metal e o suporte ou o metal e o cátion resultante da redução do suporte,
- migração do suporte sobre as partículas metálicas durante o processo de ativação do catalisador -é evidente que este fenómeno terá um efeito positivo sobre a atividade catalítica somente se a migração do suporte for parcial.

De nossa parte, nós nos interessamos às modificações das propriedades catalíticas do níquel quando ele é depositado sobre óxidos de terra rara, mais especialmente sobre os óxidos de cério e de lantânio. Inicialmente apresentaremos a caracterização físico-química de nossos catalisadores (adsorção, termodessorção) colocando em evidência a dificuldade de determinar a superfície "ativa" destes catalisadores através das técnicas clássicas de adsorção. Após, apresentaremos os resultados obtidos com testes catalíticos como hidrogenação do benzeno e do monóxido de carbono e finalmente mostraremos as variações dos valores de K_T/B , razão entre os coeficientes de adsorção do tolueno e do benzeno, com o intuito de interpretar as modificações de natureza eletrônica sofridas pelas partículas metálicas.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Os catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados por impregnação. Os suportes são primeiro humedecidos e em seguida impregnados com a solução aquosa do sal do metal.

A evaporação da mistura é feita lentamente sobre banho de areia. O sólido resultante é secado em estufa a 100°C durante três horas e em seguida estocado.

Os suportes empregados foram :

- Al_2O_3 , alumina industrial, cúbica, comercializada sob o nome de

G.F.S. 300, superfície B.E.T = 210 m²/g, principais impurezas = sódio (80 ppm), ferro (120 ppm) e silício (300-400 ppm).

- SiO₂, sílica industrial, comercializada sob o nome de P.B.S 300, superfície B.E.T. = 260 m²/g, principal impureza = sódio (2000 ppm)

- La₂O₃ fornecido pela Sociedade Ega Chimie, superfície B.E.T.= 5,3m²/g, grau de pureza = 99,99 %.

- CeO₂ fornecido pela Sociedade Ega Chimie, superfície B.E.T.= 20m²/g grau de pureza = 99,99 %.

O precursor do metal foi :

- Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O fornecido pela Sociedade Fluka, principais impurezas presentes em quantidades inferiores a 0,005%; Cl, SO₄, Cu, Pb, Zn, Fe e Ca.

2.2 Caracterização dos catalisadores

A dispersão foi determinada através da adsorção de hidrogênio, - a temperatura e pressão ambientes - após redução do catalisador, durante 10 horas, pelo hidrogênio, a 300°C. Em seguida à redução, portanto antes da adsorção, é feita a degasagem do sólido, a 300°C, através de um fluxo de argônio.

A partir da quantidade de hidrogênio adsorvido determina-se o número de centros ativos de reação, supondo a adsorção de um átomo de hidrogênio para cada sítio ativo do catalisador.

Após a adsorção do hidrogênio, a dessorção é efetuada em temperatura programada, a razão de 10°C/min.

2-3 Testes catalíticos

As reações são estudadas em regime dinâmico num reator tubular de leito fixo. O catalisador é colocado sobre uma placa de vidro sinterizado. A temperatura da reação é controlada por um termopar colocado junto ao catalisador. O reator é introduzido num forno cilíndrico tipo Hermann Morritz.

2-3-1 Análises cromatográficas

Os gases são injetados nos cromatógrafos através de válvulas automáticas de injeção. A análise é feita com cromatógrafos INTERSMAT (IGC 120 ou IGC 131) dotados de sistema de programação de temperatura linear e cíclico

- Hidrogenação do monóxido de carbono

coluna PORAPAK R, diâmetro = 3,1 mm, comprimento = 4 m, gás

d'arraste = H₂, 10 cm³/mn, detectores : até C₄ = condutividade termica; >C₅ = F.I.D.

- Hidrogenação do benzeno e competitiva

coluna REOPLEX 400 impregnada sobre CHROMOSORB WHP, diâmetro= 2,0mm comprimento = 3 m, gas d'arraste = H₂ = 10 cm³/mn.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Quimissorção e dessorção de hidrogênio

3.1.1. Catalisadores Nix-La₂O₃

Tabela 1 : Quimissorção e dessorção de hidrogênio sobre os catalisadores Nix-La₂O₃. Influência do teor em metal

Teor de Ni(%)	Quimissorção μmoles H ₂ /2g _{Ni} ⁻¹	Dispersão D(%)	D.T.P. μmoles H ₂ /2g _{Ni} ⁻¹
1,64	356	2,1	835
3,78	208	1,2	1153
7,03	622	3,6	1762
11,95	64	0,4	--

* D.T.P, Dessorção em Temperatura Programada.

Tabela 2 : Quimissorção de hidrogênio sobre os catalisadores Nix-CeO₂. Influência do teor em metal

Teor de Ni(%)	Quimissorção μmoles H ₂ /2g _{Ni} ⁻¹	Dispersão D (%)
1,67	788	4,6
3,50	1060	6,2
7,50	268	1,6
11,93	285	1,7

Pelos dados da tabela 1 pode-se constatar que não há relação evidente entre o teor em metal e a quantidade de hidrogênio quimissorvido. O catalisador que apresenta a maior quimissorção contém 7% de níquel enquanto que o catalisador Ni_{11,95}-La₂O₃ quimissorve uma

quantidade mínima de hidrogênio quando comparado aos demais catalisadores da série. Por outro lado observa-se que as quantidades de hidrogênio desorvido são maiores que aquelas de hidrogênio quimissorvido. Isto indica que estes catalisadores estocam hidrogênio quando do processo de redução.

3.1.2. Catalisadores Nix-CeO₂

Observa-se novamente que não há uma dependência lógica entre o teor em metal e a quantidade de gás quimissorvido. Além do mais, enquanto que para a série Nix-La₂O₃ o catalisador que mais quimissorve hidrogênio contém 7% em níquel, para esta série o mesmo fato ocorre com o catalisador que contém 3,5% de níquel. Assim, além de não se poder estabelecer uma relação entre teor de metal e quantidade de gás quimissorvido dentro de cada série, não observa-se igualmente um comportamento similar entre as duas séries de catalisadores. As medidas de desorção não são apresentadas porque foram realizadas sobre estes catalisadores após redução a 400°C (4). Estes resultados mostraram que as quantidades desorvidas eram sempre superiores as quantidades quimissorvidas, o que indica que os catalisadores Nix-CeO₂, à exemplo dos catalisadores Nix-La₂O₃, estocam hidrogênio quando do processo de redução.

A dispersão, para as duas séries de catalisadores, tendo sido calculada a partir das quantidades de hidrogênio quimissorvido apresenta valores anormalmente pequenos. Isto poderia, ao menos em parte, ser explicado pela quantidade de hidrogênio que permanece estocado no catalisador.

3.2. Hidrogenação de Benzeno

3.2.1. Catalisadores de referência

Nós utilizamos dois catalisadores clássicos como referência: níquel depositado sobre alumínio e níquel depositado sobre sílica. Os resultados são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 : Influência da temperatura de redução sobre a atividade dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/SiO₂ H₂/C₆H₆ = 21, P = 1atm.

Catalisador	Redução °C	Reação °C	Atividade moles C ₆ H ₆ h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹	atividade * molec/sit. s
Ni ₁₂ -Al ₂ O ₃	250	50	4,2.10 ⁻³	6,8 10 ⁻³
	400	80	2,4.10 ⁻²	
Ni _{3,22} -SiO ₂	250	50	3,7.10 ⁻³	11,8.10 ⁻³
	400	80	3,7.10 ⁻²	

* Calculado à partir da quimissorção de hidrogênio

Tabela 4 : Influência do teor de Ni e da temperatura de redução sobre a atividade dos catalisadores. Nix-CeO₂

H₂/C₆H₆ = 21; P = 1 atm, Temperatura de reação : 84°C após redução a 250°C; 95°C após redução a 400°C

Teor de Ni	Atividade (x10 ²) moles C ₆ H ₆ h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹		Atividade Intrínseca* (x10 ³) moles C ₆ H ₆ por sítio.s	Razão entre as atividades A _{250°C} /A _{400°C}
	Redução 250°C	400°C		
1,67	14,37	0,054	51,3	266,1
3,50	4,35	0,89	11,4	4,9
7,50	2,56	0,41	17,2	6,2
11,93	0,84	0,049	8,2	17,0

Pode-se observar, segundo a tabela 3, que a atividade aumenta sensivelmente quando a temperatura de redução passa de 250 a 400°C. Este

fato resulta da melhor redução do Ni quando ativado a temperaturas mais elevadas.

3.2.2. Catalisadores suportadas pelo óxido de cério Nix-CeO₂

A tabela 4 mostra a evolução da atividade, por grama de metal, em função do teor de níquel e da temperatura de redução.

Em primeiro lugar observa-se que a atividade do níquel depositado sobre CeO₂ e reduzido a 250°C é muito melhor que a atividade do níquel impregnado sobre sílica ou alumina e reduzido a mesma temperatura. Isto indica que a redução do níquel é muito mais fácil quando ele é depositado sobre o óxido de cério.

Contudo, se para os catalisadores Ni/SiO₂ e Ni/Al₂O₃ observa-se um aumento da atividade com o aumento da temperatura de redução o comportamento dos catalisadores Ni/CeO₂ é inverso. Constata-se, em verdade, uma diminuição importante da atividade com o aumento da temperatura de redução. Esta diminuição é mais acentuada para os catalisadores que contém baixos teores de níquel.

Estas diferentes variações conduzem à variações de atividade, em função do teor de níquel, bastante dependentes da temperatura de redução. Com efeito, após redução a baixa temperatura, observa-se uma diminuição da atividade específica em função do aumento do teor de níquel. Isto poderia resultar de um aumento do tamanho das partículas de metal, contudo, a diminuição da atividade intrínseca traduz uma outra modificação do catalisador.

Quando a temperatura de redução é de 400°C a atividade dos catalisadores com baixos teores de níquel é diminuída e após, um máximo é obtido com aproximadamente 5% de níquel.

Este resultado pode ser a consequência de uma modificação, importante, do níquel pelo suporte como por exemplo a migração das partículas de CeO₂ sobre o níquel. Isto poderia provocar uma "encapsulação" quase total das pequenas partículas de níquel, explicando assim o comportamento dos catalisadores com baixos teores em metal. Para os teores mais altos o fenômeno seria menos importante em consequência do maior tamanho das partículas. A atividade seria assim, dependente da competição entre a criação de novos sítios ativos pela migração do suporte, da diminuição do níquel acessível devido ao recobrimento pelo CeO₂ e do aumento do tamanho das partículas.

Os valores das energias de ativação, apresentados na Tabela 5 para

as duas temperaturas de redução, podem igualmente indicar uma mudança significativa do "estado" do catalisador e dos processos de adsorção.

Tabela 5 : Energia de ativação para a reação de hidrogenação de benzeno com os catalisadores Nix-CeO₂; H₂/C₆H₆ = 21; P = 1 atm; Temperatura : 50-100°C

Teor de Ni (%)	Energia de ativação (kcal/mol) após redução a	
	250°C	400°C
1,67	10,7	-
3,50	10,4	-
7,5	9,8	13,9
11,93	11,7	15,5

3.2.3 Catalisadores suportados pelo óxido de lantânio Nix-La₂O₃

A tabela 6 mostra a evolução da atividade, por grama de metal, em função do teor de níquel e da temperatura de redução. Pode-se observar que os catalisadores Nix-La₂O₃ são bem menos ativos após redução a 400°C que após redução a 250°C. Aliás, este mesmo comportamento foi observado com os catalisadores Nix-CeO₂. Contudo, ao contrário destes últimos, são os catalisadores Nix-La₂O₃ com baixos teores em níquel e reduzidos a 250°C que apresentam as atividades mais baixas. Além disso, a redução a 400°C diminui pouco a atividade destes catalisadores, enquanto que as atividades dos catalisadores com fortes teores de níquel são muito mais diminuídas.

Constata-se assim, que o óxido de lantânio e o óxido de cério provocam efeitos diferentes sobre o níquel.

A atividade intrínseca dos catalisadores, determinada a partir da quimissorção de hidrogênio após redução a 300°C, aumenta com o teor de níquel, indicando igualmente I) que não há proporcionalidade entre a atividade e a dispersão ou II) que as medidas de quimissorção não são corretas.

TABELA 6 : Influência do teor de Ni e da temperatura de redução sobre a atividade dos catalisadores Nix-La₂O₃ , H₂/C₆H₆=21, P=1 atm, T=100°C

Teor de Ni (%)	Atividade (x10 ²) moles C ₆ H ₆ h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹		Atividade Intrínseca (x10 ³) moles C ₆ H ₆ por sitio.s		Razão entre as atividades A _{250°C} /A _{400°C}
	Redução		Redução		
	250°C	400°C	250°C		
			(a)	(b)	
1,64	2,49	1,36	9,4	16,7	1,8
3,78	2,38	0,077	16,4	32,1	30,9
7,03	3,98	0,335	9,5	14,4	5,6
11,95	2,59	0,075	48,6	108,6	34,5

* calculado a partir da quimissorção de hidrogênio após redução a 300°C.
(a) T_{reac} = 84°C, (b) T_{reac} = 100°C.

Os valores das energias de ativação apresentados na tabela 7 dependem pouco da temperatura de redução do catalisador; pode-se eventualmente notar um aumento com o aumento do teor de metal.

Tabela 7 : Energia de ativação para a reação de hidrogenação de benzeno com os catalisadores; Nix-La₂O₃; H₂/C₆H₆=21; P=1 atm. Temperatura: 50-120°C.

Teor de Ni (%)	Energia de ativação (kcal/mol) após redução a	
	250°C	400°C
1,64	10	11,4
3,78	11,9	9,3
7,03	14,7	10,8
11,95	12,7	13,0

Embora o óxido de lantânio não seja um óxido redutível, ele poderia, contudo, ser superficialmente reduzido, sobretudo nas vizinhanças das partículas metálicas. Conseqüentemente, certas hipóteses formuladas para o níquel depositado sobre o óxido de cério poderiam ser igualmente retidas para o óxido de lantânio; sobretudo a criação de novos centros de reação na interface metal-suporte, a modificação da dispersão e/ou uma transferência eletrônica localizada entre o suporte e o metal

3.3 Estudo comparativo do comportamento dos catalisadores nas reações de hidrogenação do benzeno e do monóxido de carbono

Os resultados obtidos para a hidrogenação do benzeno mostram que o comportamento do níquel depende não somente da natureza do suporte mas também do protocolo de redução.

As variações de atividade em função do teor de níquel são opostas para as duas séries de catalisadores estudadas : Nix/CeO₂ e Nix/La₂O₃.

Estes resultados mostram, então, que o suporte contribui de maneira importante para a formação e o funcionamento dos centros ativos de reação e a ativação dos reagentes (hidrogênio e benzeno). Por exemplo, a variação da superfície específica do suporte ou o protocolo de ativação poderiam modificar a adsorção e a reatividade do benzeno (5,6).

Poderíamos igualmente pensar, em razão da capacidade dos óxidos de terra rara em estocar hidrogênio, na participação do hidrogênio estocado na reação de hidrogenação. O hidrogênio poderia migrar (spill-over) do metal ao suporte e vice-versa.

Examinando os resultados obtidos com os mesmos catalisadores, para a reação de hidrogenação do monóxido de carbono, constatamos variações de atividade que são ora equivalentes ora opostas aquelas obtidas em hidrogenação de benzeno. Nós compararemos, a seguir, as atividades destes catalisadores nestas duas reações.

A tabela 8 apresenta as atividades dos catalisadores Nix-La₂O₃ após redução a baixa temperatura. Dentro das condições de reação escolhidas, as atividades em hidrogenação de CO são sempre superiores às aquelas em hidrogenação de C₆H₆ para todos os teores em níquel. Contudo, em razão da forte diminuição da atividade em hidrogenação de CO, com o aumento do teor em níquel, observa-se uma diminuição da razão A_{CO2}/A_{C6H6} à medida que o teor em metal aumenta, até 7 ou 8%, após, para teores maiores, observa-se uma estabilização.

Tabela 8 : Influência do teor de níquel sobre a atividade dos catalisadores Nix-La₂O₃ para as reações de hidrogenação do benzeno e do monóxido de carbono.

Teor de Ni (%)		Atividade (x 10 ²)		A _{CO} /A _{C6H6}
		Moles C ₆ H ₆ h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹ (a)	Moles CO h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹ (b)	
1,64	1,4	1,4	6,57	4,70
3,78	3,0	1,22	4,53	3,70
7,03	8,5	2,01	3,65	1,80
11,95	12,0	1,11	1,83	1,65

a) H₂/C₆H₆=21, P=1atm, Redução=250°C, T=84°C

b) H₂/CO=1; P=1atm; Redução=300°C, T=250°C

Tabela 9: Influência do teor de níquel sobre a atividade dos catalisadores Nix-CeO₂ para as reações de hidrogenação do benzeno e do monóxido de carbono.

Teor de Ni (%)		Atividade (x 10 ²)		A _{CO} /A _{C6H6}
		Moles C ₆ H ₆ h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹ (a)	Moles CO h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹ (b)	
1,67		14,37	1,74	0,12
3,50		4,34	0,80	0,18
7,50		2,56	3,59	1,40
11,93		0,84	1,00	1,20

Os resultados obtidos com os sistemas catalíticos Nix-CeO₂ são apresentados na tabela 9.

Ao contrário dos sistemas anteriores, a atividade em hidrogenação do benzeno é superior aquela em hidrogenação do CO para os catalisadores com baixos teores de níquel. Contudo, quando estes teores são de 6 a 7% a razão entre as atividades se estabiliza e apresenta a mesma tendência que para os catalisadores Nix-La₂O₃.

Os centros ativos de reação, para estas duas séries de catalisadores, com baixos teores de metal, são então bem diferentes. O

suporte parece modificar a adsorção e a ativação do hidrogênio e do monóxido de carbono, pois os catalisadores Nix-CeO₂ que são mais hidrogenantes são, contudo, menos ativos na conversão do gás de síntese.

Para os teores de níquel superiores ou iguais a 10%, poderia-se pensar que as propriedades catalíticas seriam independentes do suporte. Contudo, se isto é verdadeiro quando analisa-se as atividades, o mesmo não se verifica para as seletividades. A título de comparação as seletividades dos catalisadores com 12% de níquel são mostradas na tabela 10.

Tabela 10: Efeito do suporte sobre a seletividade dos catalisadores Ni₁₂/La₂O₃ e Ni₁₂/CeO₂ na reação de hidrogenação do CO

Catalisador	Seletividade							
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
Ni ₁₂ -La ₂ O ₃	22	5,2	13,3	22,5	4,7	10,0	5,1	17
Ni _{11,9} -CeO ₂	56	-	14	4,5	8,5	-	-	17

T=250°C, H₂/CO=1, P=1 atm

Observa-se que o níquel depositado sobre CeO₂ é mais metanizante que quando depositado sobre La₂O₃. Além disso, o incremento da cadeia carbônica é mais acentuado com o óxido de lantânio do que com o óxido de cério.

3.4 Hidrogenação competitiva de benzeno e tolueno

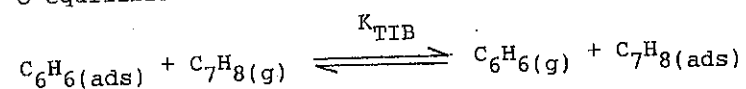
A reação de hidrogenação do benzeno é insensível a estrutura do catalisador, isto é, as relações entre as propriedades catalíticas e as modificações sofridas pela superfície metálica do catalisador não podem ser estudadas através desta reação. Contudo, a hidrogenação competitiva de dois hidrocarbonetos, sobre um mesmo catalisador, permite observar diferenças entre as duas velocidades de reação que não seriam observáveis se as hidrogenações fossem realizadas separadamente.

Tran Mahn Tri et Alii (7,8) demonstraram que a razão entre os coeficientes de adsorção de benzeno e tolueno, K_{V/B}, determinada a partir da hidrogenação competitiva destes dois hidrocarbonetos constitui um método sensível para avaliar as modificações das propriedades

eletrônicas da platina induzidas pela "vizinhança", suporte ou aditivos. Nós utilizamos, então, o mesmo método para determinar a razão entre os coeficientes de adsorção do benzeno e do tolueno para os nossos catalisadores. A partir destes resultados, procuramos interpretar as eventuais mudanças eletrônicas sofridas pelo níquel quando depositado sobre os óxidos de lantânio e de cério.

O tolueno sendo melhor doador de elétrons que o benzeno, uma deficiência eletrônica sobre o metal conduzirá a valores maiores de $K_{T/B}$. Em verdade, benzeno e tolueno são ligados a superfície metálica através de ligações resultantes da transferência de elétrons do anel aromático para o orbital d, vazio, do metal. Assim, os valores de $K_{T/B}$ variam segundo a intensidade das ligações hidrocarbonetos-metal.

O equilíbrio



será então mais deslocado para a direita a medida que o metal for mais eletrofílico.

Na tabela 11 nós apresentamos os resultados obtidos com os catalisadores de referência e um catalisador de cada série estudada.

Tabela 11 : Influência do suporte sobre a razão entre os coeficientes de adsorção do benzeno e do tolueno, $K_{T/B}$, para catalisadores a base de níquel. Redução : 400°C, Reação : 80°C.

Catalisador	$K_{T/B}$
Ni ₁₂ -Al ₂ O ₃	5,23
Ni _{3,22} -SiO ₂	4,83
Ni _{5,58} -CeO ₂ (a)	3,29
Ni _{1,64} -La ₂ O ₃	1,81

(a) Catalisador preparado especialmente para este estudo porque os catalisadores desta série tinham sido totalmente utilizados.

Observa-se, segundo os resultados da tabela 11, que a adsorção do tolueno se faz mais facilmente sobre os catalisadores de referência que sobre os catalisadores cujos suportes são os óxidos de terra rara :

$K_{T/B}$ Suportes clássicos > $K_{T/B}$ Oxidos Terra rara

Além disso, é evidente que óxido de lantânio diminui mais fortemente o caráter eletrofílico do níquel que o óxido de cério. Este fato é traduzido pelo menor valor de $K_{T/B}$ obtido para o catalisador Ni_{1,64}-La₂O₃.

Outros estudos estão sendo por nós realizados para melhor interpretar as variações de $K_{T/B}$ para os catalisadores a base de níquel. Fatores como o teor em metal, a acidez do suporte e a temperatura de redução estão sendo investigados.

4. REFERENCIAS

- SCHWAB, G.M., BLOCK, J., SCHULTZE, D. Angew. Chem., 1958, 71, 101.
- TAUSTER, S.J., FUNG, S.C., Journal of Catalysis, 1978, 55, 29.
- TAUSTER, S.J., FUNG, S.C., BAKER, R.T.K., HORSLEY, J.A., Science, 1981, 211, 1121.
- ALOCHE, A., Tese de Doutorado à Universidade de Poitiers, França, 1988.
- ANDERSON, J.B.F., BRACEY, J.D., BURCH, R., FLAMBARD, A.R., in "Proceedings of the 8th Cong. on Cat." ed. Dechema, Verlag Chemie, 1984, V 111.
- VANNICE, M.A., and CHOU, P. in "Proceedings of the 8th Cong. on Cat." ed. Dechema, Verlag Chemie 1984, V,99.
- TRI, T.M., Tese de "Doctorat ès Sciences, Lyon, 1982.
- TRI, T.M., MASSARDIER, J., GALLEZOT, P., IMELIK, B. in "Metal support and metal-additive effects in Catalysis" ed. B. IMELIK et Alii, Elsevier, Amsterdam, 1982, p.141.

CARACTERIZAÇÃO DE FAUJASITAS ULTRA-ESTÁVEIS APÓS LIXIVIAÇÃO
EM MEIO ÁCIDO

- . Eduardo Falabella Sousa-Aguiar ¹
- . Maria Alice Ibañez Duarte ¹
- . Mauri José Baldini Cardoso ¹
- . Ruth Leibsohn Martins ¹

RESUMO

Zeólitas faujasíticas foram ultra-estabilizadas por tratamento térmico com vapor formando materiais do tipo USII. Tais zeólitas foram desaluminizadas em meio ácido e então caracterizadas por diferentes técnicas. Resultados de difração de raios X, infravermelho, ESCA e adsorção de nitrogênio indicaram, para as zeólitas desaluminizadas, aumento de cristalinidade e diminuição na constante da cela unitária, desaluminização preferencial na superfície externa da partícula zeolítica, bem como aumento da porosidade total, com geração de mesoporosidade adicional.

ABSTRACT

Faujasites have been steamed forming USII zeolites. Such zeolites have been dealuminated by acid leaching and then characterized by means of several techniques. Results of X-ray diffraction, infrared, ESCA and nitrogen adsorption indicated, for dealuminated samples, an increase in crystallinity and a decrease in the unit cell constant. Also, preferential dealumination on the external surface of the zeolite particle as well as an increase in the total porosity with mesopores generation have been observed.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas ultra-estáveis (USI e USII) vêm sendo grandemente utilizadas em reações de craqueamento. Recentemente, a fim de evitar efeitos deletérios de alumina não estrutural gerada na reação com vapor a altas temperaturas, zeólitas ultra-estáveis foram lixiviadas com ácidos minerais diversos, promovendo a remoção desta alumina.

No presente trabalho, zeólitas ultra-estáveis tradicionais (USI) foram trocadas uma vez mais com amônio, sendo submetidas a nova calcinação a temperaturas mais altas. As zeólitas oriundas deste tratamento se revelaram mais estáveis ao ataque ácido, sofrendo desaluminização com ácido sulfúrico sem perda de cristalinidade. Os materiais assim preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, a fim de que propriedades químicas e texturais pudessem ser estabelecidas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Zeólita Y foi trocada com sulfato de amônio por 3 vezes sucessivas, sendo então calcinada com vapor. A seguir, foi novamente trocada 3 vezes com sulfato de amônio sofrendo mais uma calcinação a temperatura mais alta.

¹

CENPES/PETROBRÁS

A zeólita assim obtida (USII) foi desaluminizada com ácido sulfúrico a 25%. A relação ácido/zeólita foi variada, obtendo-se produtos relações Si/Al diferentes. Tanto a zeólita de partida (USII) quanto as desaluminizadas foram caracterizadas por DRX, IV, ESCA e adsorção de nitrogênio.

3. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Tabela I mostra as principais características da zeólita de partida e das desaluminizadas. Tabela II, por sua vez, resume os dados de infravermelho para a zona de OH das três zeólitas. Já a Tabela III apresenta os resultados em XPS com duplicatas, demonstrando a boa repetibilidade dos dados. As análises de superfície das partículas de zeólitas (ESCA ou XPS) foram conduzidas em um espectrômetro de fotoelétrons VG ESCALAB MK II operado à pressão base de 8×10^{-10} mbar. Foram obtidos espectros gerais e de alta resolução, todos eles referenciados à linha Cls fixada em 284.8 eV. Foram identificadas e estudadas as linhas Si2p, Al2p, Cls e O1s. Na amostra ultraestável foram observados traços de sódio o que não aconteceu nas amostras subsequentes. A composição de superfície, apresentada em forma de razões atômicas, foi obtida através de razões de intensidade corrigidas para a função de transferência do espectrômetro ($E_K^{-1/2}$), para o livre caminho médio dos fotoelétrons ($E_K^{1/2}$) e para as seções atômicas de choque de Scofield(1). A Figura I mostra um espectro XPS característico obtido para a amostra USII. Neste espectro estão identificados todos os elementos encontrados na superfície da zeólita.

Finalmente, a caracterização textural das zeólitas foi feita interpretando-se as isotermas de adsorção de N₂ à temperatura de N₂ líquido, a partir de dados do DIGISSORB 2600 (MICROMERITICS). A partir dos dados de adsorção, curvas de t-plot foram obtidas segundo a equação de Harkins&Jura(7),(9). A Figura IV apresenta as isotermas de adsorção enquanto que a Figura V mostra os gráficos t-plot até uma espessura de camada adsorvida de 20Å. A Figura VI, por sua vez, representa as distribuições de volumes de poros em função do diâmetro médio dos mesmos, obtidos usando-se o método desenvolvido por Barret, Joiner e Halenda (8).

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma análise dos espectros de infravermelho revelou a presença de várias bandas acopladas na zeólita USII. A não resolução das bandas indica a ocorrência de muitas espécies diferentes na zeólita, como decorrência do tratamento de ultra-estabilização. Com a lixiviação ácida, entretanto, os espectros se tornam mais "limpos", indicando o consumo de algumas das espécies não estruturais acima descritas. É importante notar que quanto mais alto o grau de desaluminização, mais intensa a banda relativa a sílica amorfa.

fa, aparentemente por destruição da estrutura zeolítica.

TABELA I - CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DAS ZEÓLITAS.

Zeólita	Tratamento	SAR molar (total)	Cristalinidade	A _{oo} (Å)	SE(BET) (m ² g ⁻¹)
USII	-	4,5	98%	24,42	524
A	H ₂ SO ₄ (25%) 1h, 70°C	12	113%	24,41	725
B	H ₂ SO ₄ (25%) 1h, 70°C	15	114%	24,41	746

TABELA II - DADOS DE INFRAVERMELHO. ZONA DE OH. (10, 11, 12, 13)

Zeólita	Número de onda da banda (cm ⁻¹)	Relativo a	Situação
USII	-	-	Espectro sem resolução
A	3740	sílica amorfa	observada
	3710	ninhos de hidroxila	ausente
	3690	alumina não estrutural condensada	observada
	3670	OH estrutural	observada
	3560		
	3600	alumina não estrutural não condensada	observada
B	3740	sílica amorfa	mais intensa que em A
	3600	alumina não condensada	menos intensa que em A
	outras bandas	-	iguais às do caso A

As medidas em XPS, por sua vez, demonstram diferenças entre as zeólitas ultra-estável e desaluminizadas no que tange ao valor das energias de ligação. Os valores das energias de ligação que obtivemos para as linhas Si2p e Al2p estão de acordo com os resultados de Wagner(2) e Okamoto(3). A energia de ligação de silício, por exemplo, varia de 102,4 a 103,0 e V e finalmente até 103,4 e V. Observamos um aumento das energias de ligação das linhas Si2p, O1s e Al2p, com o aumento da razão atômica Si/Al. Estes resultados estão de acordo com as observações de Barr (4 e 5) e Okamoto(3), sendo atribuídos a mudanças na energia de ligação de unidades complexas do

TABELA III - RESULTADOS EM XPS.

(a) Razões de intensidades corrigidas

	USII	USII	A	A	B	B
Si2p/Al2p	0,69	0,70	7,9	8,3	13,1	13,2
O1s/Al2p	2,1	2,1	12,5	12,7	20,5	20,1
Cl1s/Al2p	0,19	0,18	1,4	1,5	2,1	2,3

(b) Energias de ligação (ev)

	USII	USII	A	A	B	B
Si2p	102,3	102,5	103,0	103,0	103,5	103,3
O1s	531,4	531,6	532,3	532,25	532,7	532,6
Al2p	74,4	74,6	74,8	74,8	75,1	74,9

sistema aluminossilicato ao invés de simplesmente devido a alterações em elementos individuais. Podemos assumir que, em USII, a maior contribuição de silício é dada por silício zeolítico. Contudo, à proporção que a desaluminização se passa, a formação de sílica amorfa é maior e a contribuição deste tipo de composto de silício ao valor da energia de ligação torna-se significativa. Esta conclusão está de acordo com os dados de infravermelho, que mostram aumento na formação de sílica amorfa com o aumento do grau de desaluminização.

Por outro lado, as razões Si/Al em ESCA variam igualmente para os diferentes materiais. A Tabela IV apresenta uma comparação entre as razões SiO₂/Al₂O₃ (SAR) determinadas por XPS, análise química (SAR total) e por intermédio da relação Fichtner-Schmittler(6) para Ao (SAR rede).

TABELA IV - RELAÇÕES SiO₂/Al₂O₃

	(SAR)XPS	(SAR)TOTAL	(SAR)REDE
USII	1,4	4,6	16,3
A	16,2	12,0	17,3
B	26,4	15,0	17,3

Os resultados indicam uma migração de alumina fora da rede para a superfície da zeólita USII, já que (SAR)_{XPS} < SAR_{TOTAL}. Há entretanto, desaluminização preferencial da superfície externa da partícula, indicando controle difusional para a desaluminização, uma vez que os valores de (SAR)_{XPS} são maiores que os de (SAR)_{TOTAL} para desaluminizados.

A observação visual das isotermas de adsorção (Fig.IV) evidencia a influência dos tratamentos ácidos nas propriedades texturais da zeólita me-

soporosa original. A isoterma correspondente a este sólido é aquela típica de um sólido apresentando micro e mesoporosidade. O aumento do volume adsorvido na faixa de pressões relativas abaixo de 0.05 observado nas isotermas das zeólitas tratadas com ácido indica um aumento de microporosidade (diâmetros menores do que 20 Å).

As curvas de distribuição de volume de poros (20-600 Å) em função do diâmetro médio de poros mostram que o sólido original apresentava uma distribuição bimodal com máximos em torno de 40 e 115 Å respectivamente.

O tratamento ácido não alterou significativamente a distribuição de poros de diâmetros abaixo de 100 Å, mas ocasionou um aumento na quantidade de poros de diâmetros de 30 e 60 Å. Quanto à porosidade nas faixas acima de 100 Å, o efeito do tratamento ácido foi o de criar um sistema de poros adicional de diâmetros acima de 150 Å, inexistentes no sólido original. Apareentemente, o tratamento ácido mais enérgico teve o efeito, não de criar alguma porosidade adicional, mas de rearranjar a distribuição dos poros concentrando-a em torno de um valor máximo de 150 Å. Este dado poderia talvez sugerir que o tratamento ácido mais enérgico poderia ter o efeito de eliminar espécies arranjadas aleatoriamente sobre a estrutura cristalina organizada.

Na Figura VI, a observação qualitativa das curvas V_{ads}/t -plot para os três sólidos corrobora a discussão anterior uma vez que o desvio da parte linear das curvas, indicativa da presença mesoporosidade, ocorre na espessura t correspondente aproximadamente a poros de 100 Å para o sólido original e 140 Å para os sólidos tratados. O aumento da inclinação da parte linear do t -plot para os sólidos tratados em relação ao não tratado é também uma confirmação da formação de poros adicionais abaixo de 50 Å.

A Tabela V resume os dados quantitativos obtidos da interpretação das isotermas de adsorção e das curvas V_{ads}/t -plot.

TABELA V

	S.ext./m ² g ⁻¹	V.P./cm ³ g ⁻¹	Vmp/cm ³ g ⁻¹
USII	51,8	0,374	0,218
A	95,1	0,551	0,276
B	86,5	0,539	0,298

O aumento da superfície externa e do volume de poros total com os pré-tratamentos descritos é significativo e compatível com a introdução de mesoporosidade adicional discutida anteriormente. Por outro lado, o volume de microporos (< 20 Å) aumentou de 26% (1º tratamento) e 37% (2º tratamento) em relação ao sólido não tratado.

5. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização das amostras em tela (USII) e desaluminizadas revelaram o seguinte:

- o processo de ultra-estabilização implica na retirada de alumínio da rede cristalina, com subsequente migração das espécies formadas para a superfície;
- o processo de desaluminização ácida remove preferencialmente alumínio da superfície da partícula;
- as propriedades texturais das zeólitas alteram-se com os diferentes procedimentos; há geração de mesoporosidade com a ultra-estabilização, a qual é intensificada pelo tratamento ácido.

6. BIBLIOGRAFIA

- SCOFIELD, J.H. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129, 1976.
- WAGNER, C.D. et al. Appl. Surf. Sci. 9, 203-213, 1981.
- OKAMOTO, Y. et al. J. Catalysis, 112, 427-436, 1988.
- BARR, T.L. et al. Appl. Surf. Sci. 15, 1, 1983.
- BARR, T.L. et al. J. Amer.Chem.Soc. 108, 3178, 1986.
- FICHTNER-SCHMITTLER, H. et al. Cryst. Res. Techn. 19, K1-3, 1984.
- HARKINS, W.D. et JURA, G.J.Amer.Chem.Soc. 66, 1366, 1944.
- BARRET, E.P. et al. J. Amer.Chem. Soc. 73, 373-380, 1951.
- DE BOER, J.H. et al. J. Coll. Int. Sci. 21, 405, 1966.
- WARD, J. W. J. Catal., 18, 348, 1970.
- CHIANG, R. L. et al. US657482, 1984.
- JOHN, J. R. et al. J. Phys. Chem., 90, 4847-51, 1986.
- BOJACEK, V. et al. J. Catal., 61, 435-42, 1980.

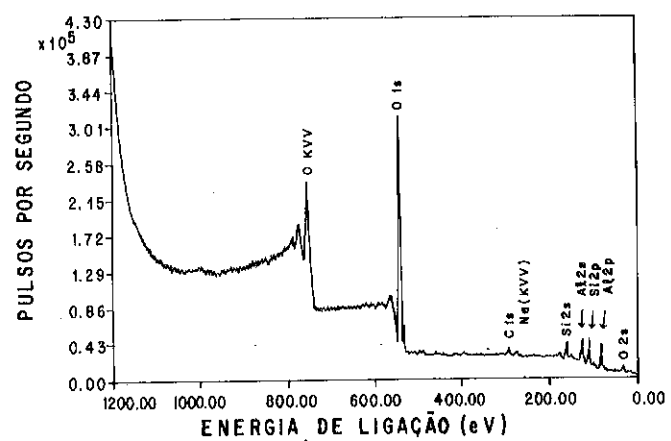


FIGURA I — ESPECTRO XPS CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA USII

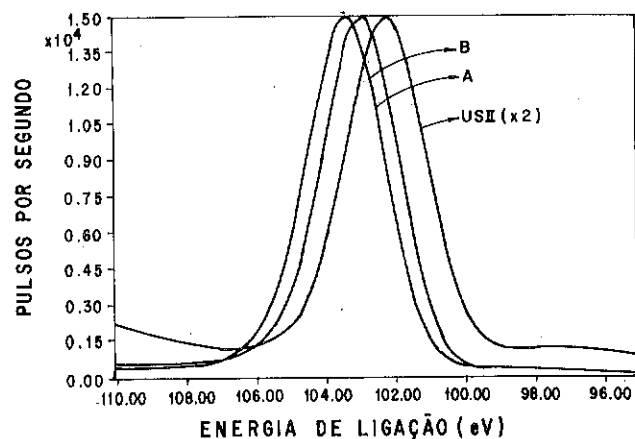


FIGURA II — ESPECTROS XPS DA LINHA Si2p DAS AMOSTRAS USII, A E B

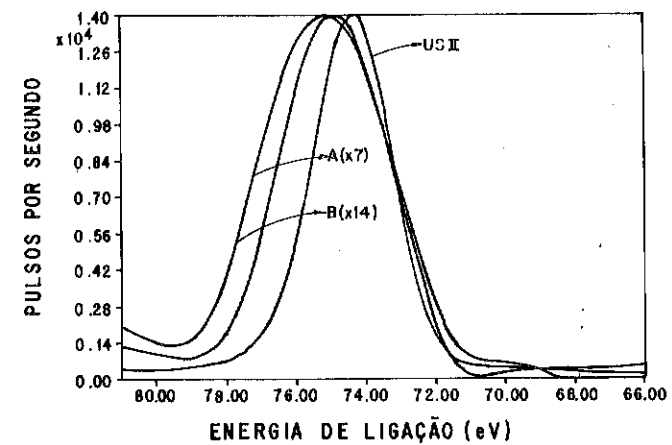


FIGURA III — ESPECTROS XPS DA LINHA Al2p DAS AMOSTRAS USII, A E B

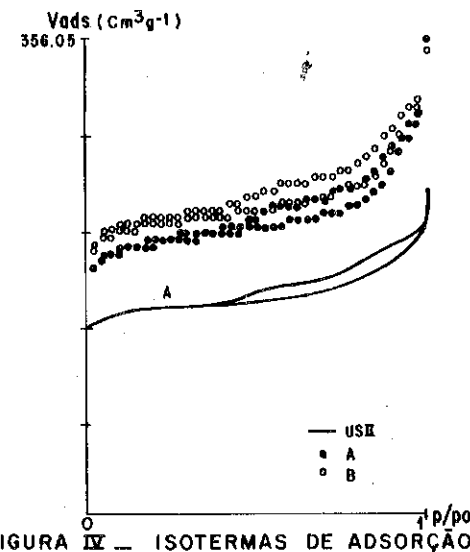


FIGURA IV — ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

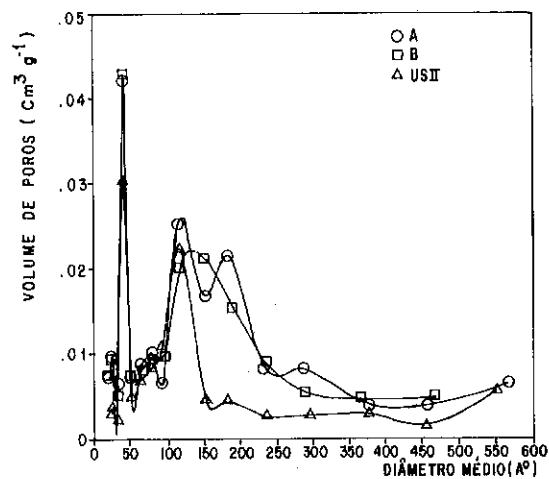


FIGURA V - DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE POROS

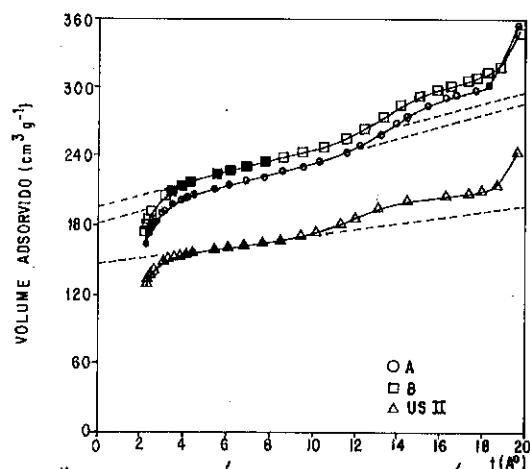


FIGURA VI - "t-plot" PARA AS ZEÓLITAS INICIAL E APÓS OS TRATAMENTOS ÁCIDOS
PONTOS CHEIOS REPRESENTAM OS PONTOS USADOS NO CÁLCULO DO VOLUME DE MICROPOROS

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE
EVIDÊNCIAS DE REINSERÇÃO DE ALUMÍNIO NA REDE CRISTALINA DE ZEÓLITAS ULTRA-ESTÁVEIS POR MEIO DE TRATAMENTO COM SOLUÇÕES ALCALINAS

- . Eduardo Falabella Sousa-Aguiar ¹
- . Maria Alice Ibañez Duarte ¹
- . Ruth Leibsohn Martins ¹
- . Yvonne Primerano Mascarenhas ²

RESUMO

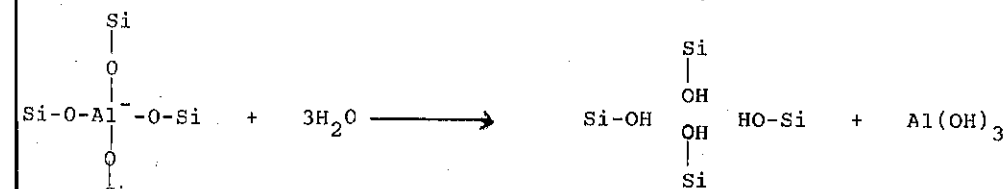
Zeólitas ultra-estáveis (USY) foram tratadas em meio fortemente alcalino, variando-se o tempo e a temperatura de tratamento. Caracterização dos materiais tratados, por DRX e IR, revelou aumento de cristalinidade e da constante da cela unitária bem como deslocamentos de bandas características em direção contrária à normalmente obtida para materiais desaluminizados. Além disso, adsorção de nitrogênio e SAXS demonstraram uma diminuição da mesoporosidade do sistema, como evidências de reinserção de alumina não estrutural na rede cristalina. A partir dos dados de caracterização um modelo de recristalização da zeólita levando em conta 2 tipos de alumina não estrutural é proposto.

ABSTRACT

Ultra-stable (USY) zeolites were treated with strong alkaline solutions. Samples were collected at different times and temperatures of treatment. The characterization of the products by means of XRD and IR revealed an increase in the crystallinity and unit cell constant of the zeolite. Also, shifts in some characteristic bands in the opposite direction of that observed for dealuminated zeolites were noticed. Furthermore, nitrogen adsorption and SAXS showed a decrease in the mesoporosity of the system, as an evidence that alumina reinsertion in the zeolite framework was being carried out. From characterization data, a recrystallization model which takes into account two different kinds of non-framework alumina was eventually proposed.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento hidrotérmico de zeólitas NH₄Y resulta em desaluminização e formação de ninhos de hidroxila, segundo a reação.



O que ocorre, todavia, a estes grupos hidroxila é uma pergunta comum à química das zeólitas. A reinserção de átomos de alumínio na rede cristalina foi proposta pela literatura. Breck e Skeels ⁽¹⁾ trataram zeólitas USY com

¹ CENPES/PETROBRÁS

² IFQSC/USP

NaCl com subsequente titulação com NaOH. Sugeriram que cations hidróxi-alumínio eram neutralizados por NaOH a $Al(OH)_3$, reagindo a seguir com novas moléculas de soda, formando aluminato de sódio, que seria então capaz de se reinserir na rede cristalina. Mais tarde, contudo, Lohse e Engelhardt (2) descartaram tal possibilidade, após verificaram por $MAS^{29}SiNMR$ que mudanças consideráveis na intensidade dos picos não eram verificadas. Mais recentemente, entretanto, Liu (3) e colaboradores confirmaram a teoria de Breck, utilizando para tal $MAS^{29}SiNMR$ e difração de raios X. Admitiram que a experiência de Lohse foi infrutífera devido à baixa alcalinidade da solução empregada.

O presente trabalho pretende, por meio de caracterizações utilizando várias técnicas, confirmar as suposições de Breck. Ademais, um mecanismo de regeneração da estrutura zeolítica é proposto, com base em dados relativos às características texturais das zeólitas tratadas com base.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma zeólita NaY foi trocada cationicamente com $(NH_4)_2SO_4$, sendo a seguir calcinada em "deep bed". A zeólita resultante (USY) apresentou as seguintes características (tabela I).

TABELA I - Características da USY de partida

cristalinidade (%Y)	A_0 (Å)	S.A.R.	% Na
109	24.59	4.98	4

Tal zeólita foi tratada com solução 0,25M de KOH a várias temperaturas (60, 80 e 100°C). Amostras foram recolhidas a diferentes tempos e então analisadas quimicamente, por via úmida, bem como por espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. Além disso, caracterizações texturais por meio de adsorção física de nitrogênio e espalhamento de raios X a baixo ângulo foram realizadas.

3. RESULTADOS

A figura I resume os resultados obtidos ao infravermelho. Após verificarem-se deslocamentos das bandas características da região de vibração da rede cristalina para frequências mais baixas, o número de alumínio por cela unitária foi determinado com o auxílio de correlação desenvolvidas por Sohn (4) e colaboradores, qual seja

$$N_{Al} = 0.766 (1086.7 - \nu_1) \quad (I)$$

onde ν_1 o número de onda (cm^{-1}) simétrico da banda T-O. Além disso, o comportamento das hidroxilas zeolíticas foi investigado. Figura II apresenta os resultados obtidos na zona de OH da zeólita tratada após diferentes tem-

pos de reação.

Figura III, por sua vez, apresenta os dados de cristalinidade das zeólitas medidos por difração de raios X.

Finalmente as Figuras IV e V apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção e o "t-plot" de diversas zeólitas, a saber, NaY, USY formado deste NaY e uma zeólita obtida por tratamento deste USY com KOH por 24h. Tais isotermas podem ser comparadas com os dados da Figura VI, em que o logaritmo da intensidade de espalhamento de raios X (J) está colocado em gráfico contra o módulo do vetor de espalhamento (h).

4. DISCUSSÃO

Os dados da Figura I claramente indicam um aumento do número de átomos de alumínio por cela unitária. Para as três temperaturas, o número de átomos de alumínio por cela unitária aumenta com o aumento do tempo de reação, além disso, quanto mais alta for a temperatura maior será este número.

O mesmo comportamento foi observado nas análises em raios X. Aumentos no valor da constante da cela unitária (A_0) foram observados bem como crescentes cristalinidades. De fato, para todas as amostras tratadas com base, um aumento de cristalinidade foi verificado (Figura III). De novo, a indicação de um mecanismo de recristalização é clara.

A Figura II, por sua vez, apresenta a progressão da reação por intermédio do desaparecimento de bandas características da região de OH. A zeólita de partida (USY), apresenta bandas a $3\ 600\ cm^{-1}$ (alumina fora da rede não condensada) (5), $3\ 710\ cm^{-1}$ (ninhos de hidroxila) (6) a $3\ 700\ cm^{-1}$. Esta última parece ser a composição de duas outras bandas não definidas, a $3\ 690\ cm^{-1}$ e $3\ 680\ cm^{-1}$, as quais se relacionam a alumina condensada fora da rede, como bohemita (7). Após 4 horas de tratamento a banda a $3\ 710\ cm^{-1}$ desaparece, indicando o consumo dos ninhos de hidroxila e suportando a teoria de que a reinserção de alumínio é realizada nestes ninhos. Além disso, a banda a $3\ 600\ cm^{-1}$ diminui com o aumento do tempo de reação, indicando o consumo de alumina não condensada fora da rede. É curioso notar que a banda a $3\ 690\ cm^{-1}$ permanece intacta, demonstrando a grande estabilidade destas espécies condensadas de alumina não estrutural (7).

Finalmente, uma análise das características texturais dos materiais em tela demonstra, mais uma vez, o fenômeno de recristalização. A isoterma do tipo I (Figura IV), característica de sistema microporosos, é obtida para NaY. Entretanto, isoterma do tipo IV, com grande ciclo de histerese, é obtida para USY, indicando a formação de mesoporos secundários durante o processo de ultra-estabilização. O tratamento com base diminui o ciclo de histerese como consequência da diminuição da contribuição mesoporosa. Este fe-

nômeno pode ser melhor visualizado na Figura V, em que desvios para cima na reta de t-plot⁽⁸⁾ são observados para USY, como característica de contribuição mesoporosa. Tais desvios são, entretanto, sensivelmente menores após tratamento com bases. A Tabela II apresenta dados de porosidade, mostrando quedas no volume de mesoporos com a intensidade do tratamento básico comparando-os os respectivos aumentos de cristalinidade e de cela.

TABELA II - Propriedades texturais

Amostra	Tratamento	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{POROS} (cm^3g^{-1})	$V_{MESOPOROS}$ (cm^3g^{-1})	Ao	Cristalinidade
A	T=100°C, t=24h	593	0,38	0,12	24,70	119%
B	T= 80°C, t=24h	592	0,45	0,19	24,69	113%
C	T= 60°C, t=24h	593	0,48	0,22	24,69	112%

O uso da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo confirmou os dados de adsorção. A observação da zona de Porod das curvas de espalhamento revela que USY e NaY apresentam curvas diferentes. Entretanto, após tratamento com base, USY passa a apresentar uma curva de espalhamento extremamente similar a de NaY, indicando porosidades quase iguais.

5. CONCLUSÕES

Os dados de caracterização de zeólitas ultra-estáveis tratadas em meio alcalino confirmam o seguinte mecanismo:

- alumina fora da rede não condensada reage com o meio básico formando aluminato de sódio tetraédrico;
- alumina condensada (bohemita) não reage;
- aluminatos assim gerados reagem com ninhos de hidroxila regenerando a estrutura zeolítica;
- este processo é realizado com aumento de cristalinidade e do valor da constante da cela unitária e diminuição da contribuição de mesoporos.

6. BIBLIOGRAFIA

- BRECK, D.W. 7 SKEELS, G.W. Proc. 5th Int.Conf. Zeolites. London, 1980, 335.
- LOHSE, U. 7 ENGELHARDT, G. Journal of Catalysis, 88, 513-515, 1984.
- LIU, X. et alii J. Chem. Soc. Chem. Commun., 582-4, 1986.
- SOHN, J.R. et alii. Zeolites, 6, 225-227, 1986.
- BOSACEK, V. et alii. Journal of Catalysis, 61, 435-442, 1980.
- RUBELKOVA, L. et alii. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80, 1367-1376, 1984.

- SHANNON, R.D. et alii. J. Phys. Chem., 89, 4778-4788, 1985.
- SING, K.S.W. & GREGG. Chem. & Ind. May, 20th, 1967, pg 829.

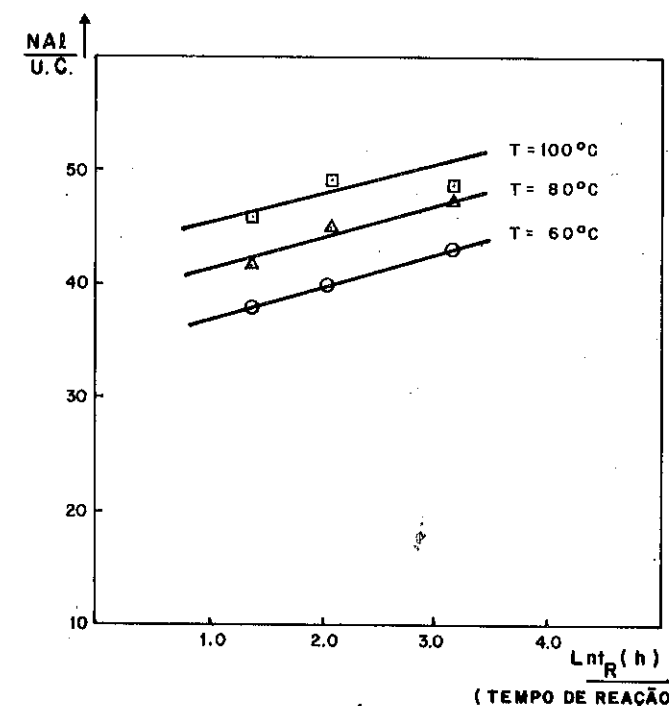
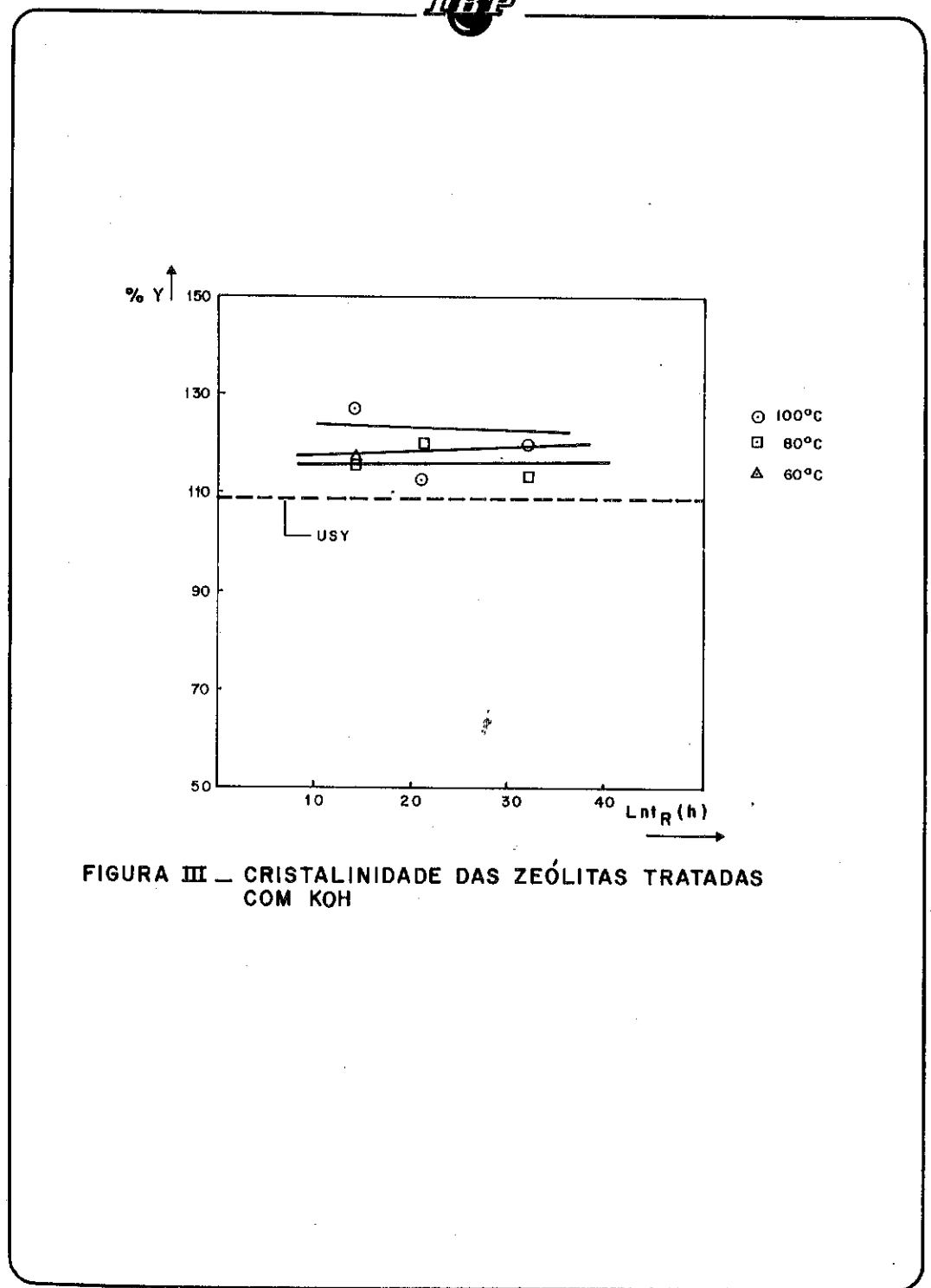
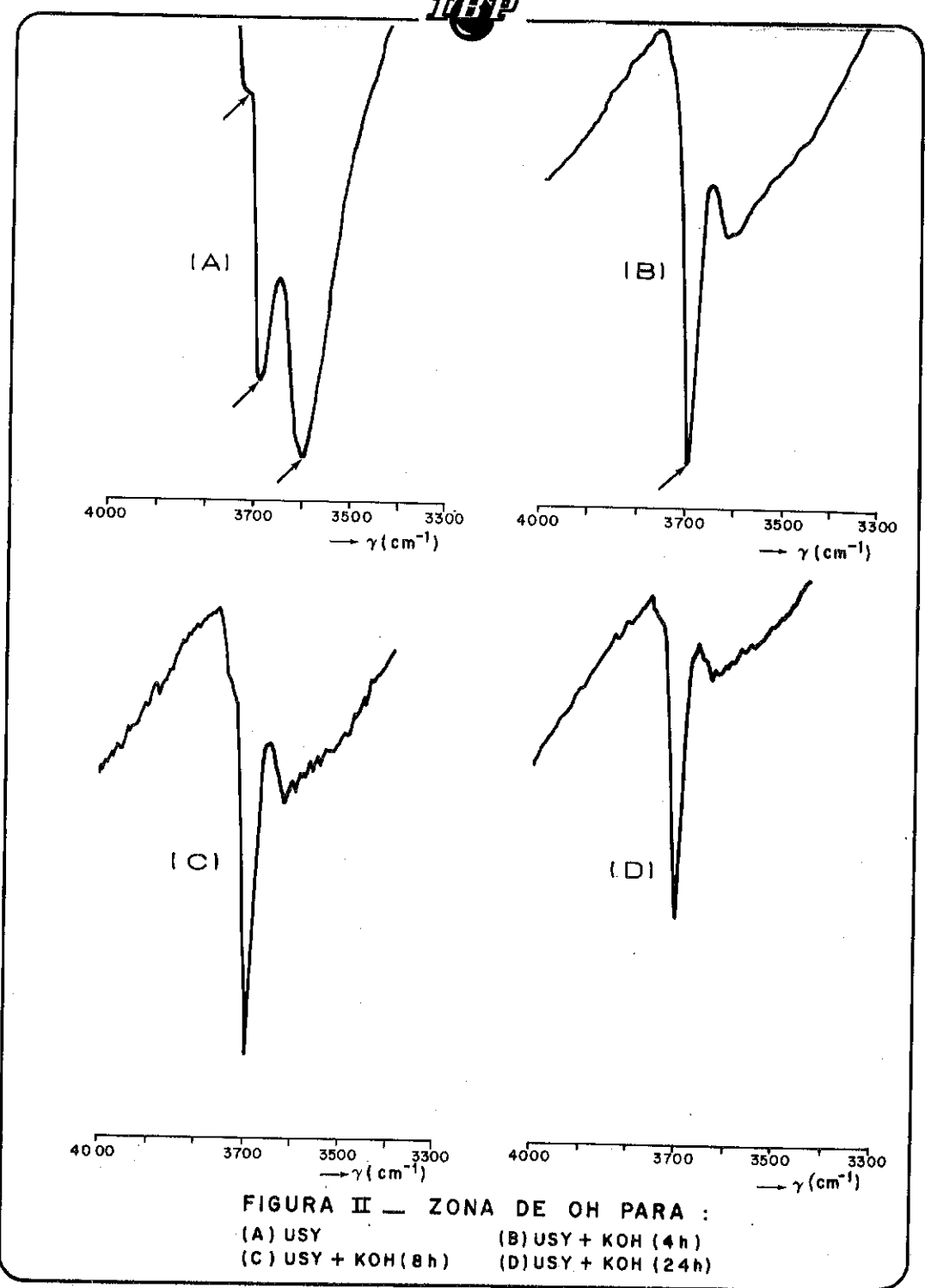


FIGURA I — VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ALUMÍNIOS POR CELA UNITÁRIA COM O TEMPO DE REAÇÃO



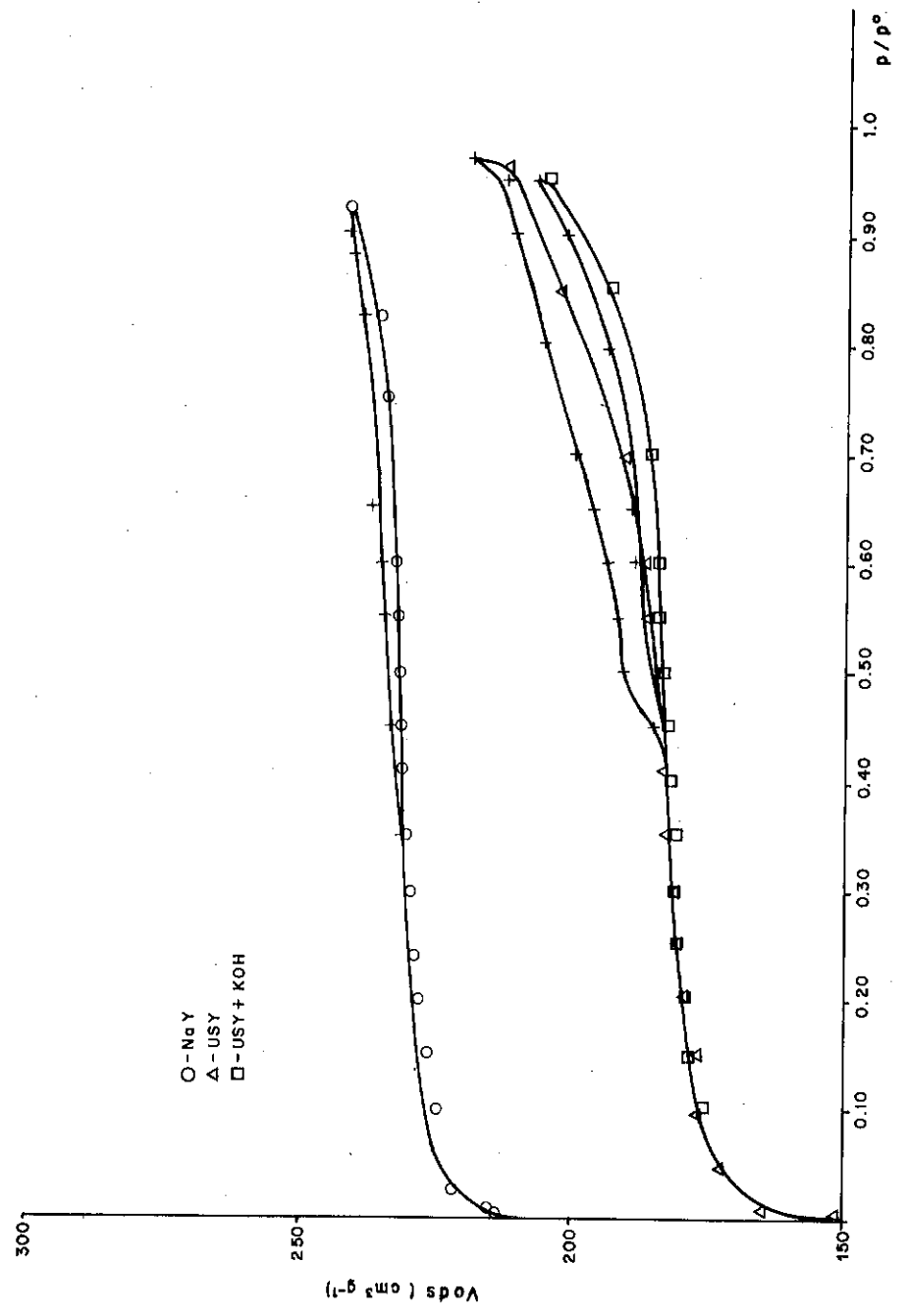


FIGURA IV - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

050

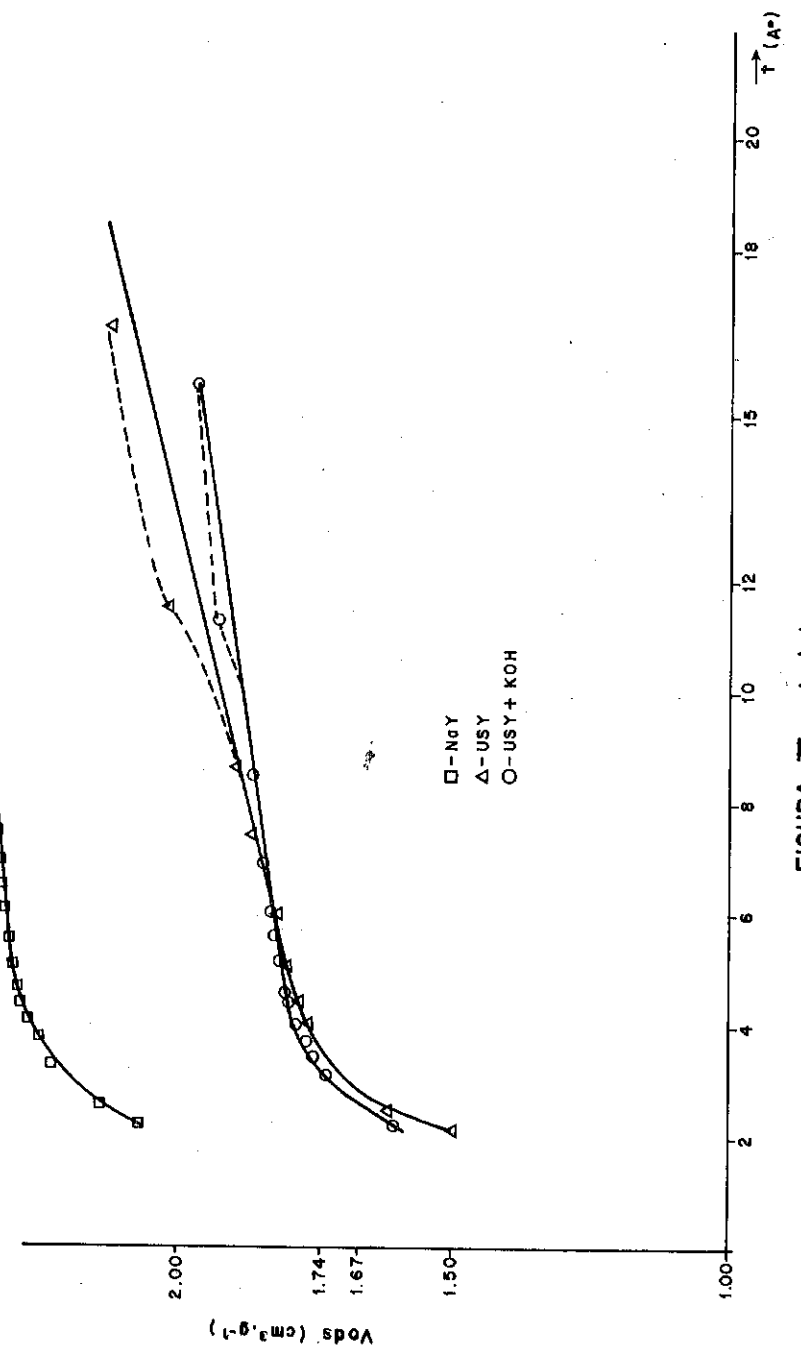


FIGURA V - t plot

051

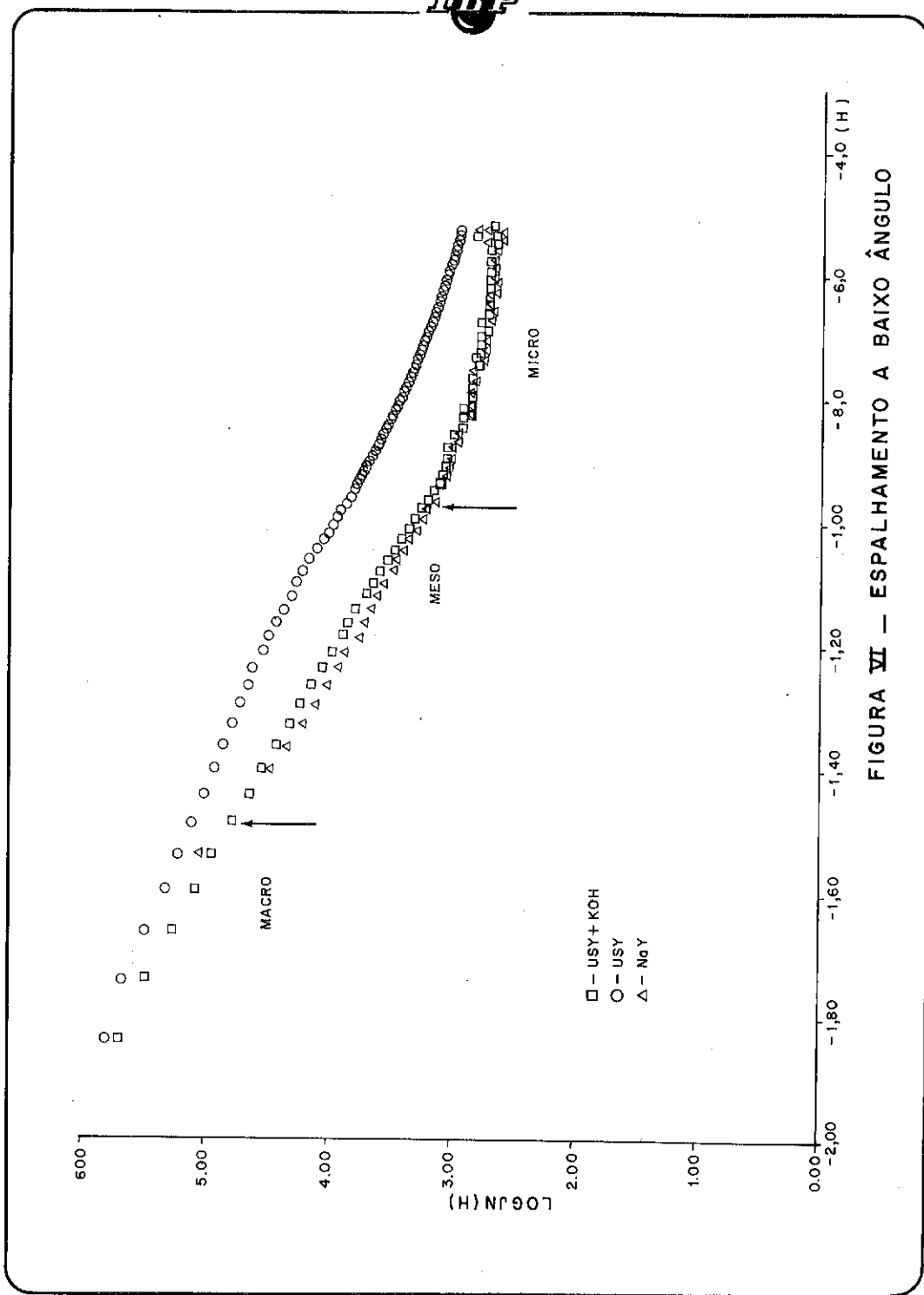


FIGURA VI — ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO

ALQUILAÇÃO DE TOLUENO COM ETANOL SOBRE ZEOLITAS Y DESALUMINADAS COM SiCl₄

- . Ademir José Zattera¹
- . Dilson Cardoso²

RESUMO

Zeolitas HY, contendo cerca de 5% do sódio original e pré-estabilizadas com vapor de água, foram desaluminadas com tetracloreto de silício por dois métodos: isotérmico e não-isotérmico. O método isotérmico mostrou-se ser o mais adequado para a desaluminação, pois conduz a menor destruição da estrutura cristalina, maior extração do alumínio extra-estrutural e maior atividade na alquilação do tolueno com etanol.

ABSTRACT

Zeolite HY, with about 5% of original sodium content and stabilized with water vapour, were dealuminated with silicium tetrachloride by two methods: isothermic and no-isothermic. The isothermic method was more appropriate for the dealumination, then it gives lower destruction of the structure, greater extraction of extra-structural aluminum and higher activity in alkylation of toluene with ethanol.

1. INTRODUÇÃO

O alumínio presente em zeolitas pode ser extraído por diferentes métodos. Alguns deles, como por exemplo, a calcinação sob vapor de água, removem o alumínio da estrutura, deixando-o entretando distribuído na zeolita. Outros métodos empregam ácidos, ou tetracloreto de silício, os quais podem extrair não só o alumínio estrutural mas também o extra-estrutural.

A desaluminação de zeolitas Y com tetracloreto de silício é geralmente feita a partir de zeolitas regulares, sódicas ou parcialmente trocadas por amônio ou prótons [1,2,3,4,5]. No primeiro caso a reação pode ser simbolizada por: $NaAlO_2(SiO_2)_x + SiCl_4 \rightarrow (SiO_2)_{x+1} + NaAlCl_4$.

No caso de zeolitas protônicas, a desaluminação pode ser acompanhada pela sublimação do cloreto de alumínio: $HALO_2(SiO_2)_x + SiCl_4 \rightarrow (SiO_2)_{x+1} + AlCl_3 + HCl$.

Por outro lado, no que se refere à temperatura de desaluminação com SiCl₄, os autores tem utilizado dois métodos:

- a) desaluminação isotérmica onde a zeolita é tratada com vapor de

¹COPENE Petroquímica do Nordeste

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

tetracloro de silício a uma temperatura constante [2].

b) desaluminação não-isotérmica, no qual a zeolita é tratada com SiCl_4 a uma temperatura inicial, elevando-a a uma velocidade constante até a temperatura final de desaluminação [1,3,4,5]. A este método chamaremos de "desaluminação dinâmica" tendo em vista que a velocidade de desaluminação tende a aumentar no início do tratamento.

O objetivo deste trabalho é realizar a extração do alumínio com SiCl_4 , utilizando zeolitas Y parcialmente trocadas com amônio e pré-estabilizadas com vapor de água. A desaluminação foi realizada usando o método dinâmico e o isotérmico, comparando suas propriedades físicas e catalíticas na alquilação do tolueno com etanol.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A zeolita sódica, NaY, foi sintetizada a partir de sílica coloidal e aluminato de sódio [6], possuindo uma relação Si/Al=2,5.

A zeolita protônica, empregada nas desalumações (amostra 01), foi obtida inicialmente por duas trocas iônicas com solução 1N de acetato de amônio, obtendo-se 70% de grau de troca. Depois esta zeolita foi tratada hidrotérmicamente a 500°C seguindo o método de RIBEIRO [7], com a finalidade de realizar uma redistribuição dos íons sódio e estabilizar a zeolita. Após a calcinação, tratou-se novamente a zeolita com acetato de amônio até 95% de troca dos íons sódio.

Antes da desaluminação com tetracloro de silício a zeolita foi desidratada e desamoniada a 400°C por 4 horas seguindo procedimento de DE CANIO [4,8]. Depois desse tratamento, a zeolita foi levada à temperatura inicial de desaluminação.

A desaluminação dinâmica foi realizada a partir da temperatura ambiente, aquecendo 2g de zeolita a uma velocidade de 3°C/min sob fluxo de 24 ml N_2 /g min saturado com SiCl_4 a 0°C, atingida a temperatura final, a desaluminação foi mantida por 3 horas, purgando-se posteriormente sob fluxo de nitrogênio por 1 hora. Finalmente as amostras foram levadas até pH neutro.

A desaluminação isotérmica foi realizada por 4,5 horas, seguindo-se os procedimentos já citados de purga e lavagem.

O teor de alumínio estrutural A_0 foi determinado por raios-X, usando as reflexões (330) e (440) e empregando silício metálico como padrão externo. Este teor está expresso em fração de átomos de alumínio estrutural

na composição da rede (Equação 1, $i=0$, m =rede da zeolita).

O teor total de alumínio A_3 foi determinado por colorimetria [9] e está expresso em fração total de átomos de alumínio na composição global do sólido (equação 1, $i=3$, m =zeolita+material extra-estrutural)

$$A_i = \frac{Al_m}{Al_m + Si_m} \quad (1)$$

A fração de átomos de alumínio estrutural A_1 , em relação à composição global da zeolita (zeolita+material extra-estrutural) foi calculada pela equação (2) [10]

$$A_1 = A_0 \frac{1-A_3}{1-A_0} \quad (2)$$

enquanto que a fração de átomos de alumínio extra-estrutural em relação à composição global, A_2 foi calculada pela diferença

$$A_2 = A_3 - A_1 \quad (3)$$

A capacidade de adsorção de nitrogênio foi determinada a 3 pressões parciais menores que 0,12. A capacidade relativa de adsorção C , das amostras desaluminadas é calculada pela equação (4):

$$C = \frac{\text{capacidade de adsorção da zeolita modificada} \times 100}{\text{capacidade de adsorção da zeolita sódica regular}} \quad (4)$$

O teor de zeolita nos sólidos Z , foi estimado considerando-se a soma das alturas dos picos mais intensos, correspondentes aos índices de MILLER (hkl) 331, 440, 553, 642, 555 menos sensíveis à água de hidratação [6], ou seja:

$$Z = \frac{\sum I_{hkl} \text{ da amostra}}{\sum I_{hkl} \text{ da referência (sódica regular)}} \quad (5)$$

Os ensaios catalíticos foram feitos a 200°C em micro-reator utilizando uma relação molar tolueno/etanol 4:1 a uma vazão de 1,35 ml/h e hidrogênio como gás de arraste à mesma vazão que a mistura de reagentes. Os produtos da reação foram analisados em coluna Chromosorb W contendo 5% de dodeciltalato e 5% de bentona 34. O rendimento R da reação foi definido por:

$$R = \frac{\text{moles de etiltolueno formados} \times 100}{\text{moles de etanol alimentados}} \quad (6)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 1 e 2 estão descritas as condições de desaluminação, o método utilizado e as propriedades das zeolitas resultantes.

Na Figura 1 está demonstrada a evolução da fração molar de alumínio estrutural A_1 , de alumínio extra-estrutural A_2 e de alumínio global A_3 , em função da temperatura de desaluminação isotérmica. Como se pode notar, há um decréscimo contínuo do teor de alumínio, estrutural e extra-estrutural, com o aumento da temperatura de desaluminação.

Comparando-se o teor de alumínio extra-estrutural com o alumínio estrutural de zeolitas oriundas de processos de desaluminação distintos (figura 2), nota-se que a presença de alumínio extra-estrutural em zeolitas desaluminadas pelo método dinâmico é maior que as desaluminadas isotermicamente.

TABELA 1. Condições de desaluminação dinâmica com nitrogênio saturado com SiCl_4 . Temperatura da alquilação: 200°C , $\text{WHSV} (\text{h}^{-1}) = 5$

Zeolita nº	1	2	3	4	5
Temp. final de desaluminação ($^\circ\text{C}$)	-	400	440	500	500 (a)
Z, teor de zeolita Y (%)	82	78	77	55	45
C (%)	81	76	73	51	45
$A_0 \times 10^2$	13,1	6,8	6,1	0,8	0,4
$A_3 \times 10^2$	28,8	14,1	12,9	1,9	1,4
R (%)	80	72	80	32	10
Composição etiltolueno					
. p-etiltolueno	31,3	32,9	28,6	42,0	36,0
. m-etiltolueno	54,5	53,8	59,0	33,6	25,2
. o-etiltolueno	14,2	13,3	12,4	24,4	38,8

(a) desaluminada por 4 horas

TABELA 2. Condições de desaluminação isotérmica com vazão de nitrogênio saturado com SiCl_4 , e propriedades das zeolitas resultantes. Temperatura de alquilação: 200°C , $\text{WHSV} (\text{h}^{-1}) = 5$

Zeolita nº	6	7	8	9
Temperatura de desaluminação ($^\circ\text{C}$)	220	320	430	500
Z, teor de zeolita Y (%)	82	82	77	78
C (%)	80	77	74	73
$A_0 \times 10^2$	12,7	8,1	4,5	1,5
$A_3 \times 10^2$	16,8	11,5	6,2	1,9
R (%)	100	98	65	38
Composição etiltolueno				
. p-etiltolueno	27,8	28,2	31,9	46,5
. m-etiltolueno	59,8	60,5	54,5	28,8
. o-etiltolueno	12,4	10,9	13,6	24,7

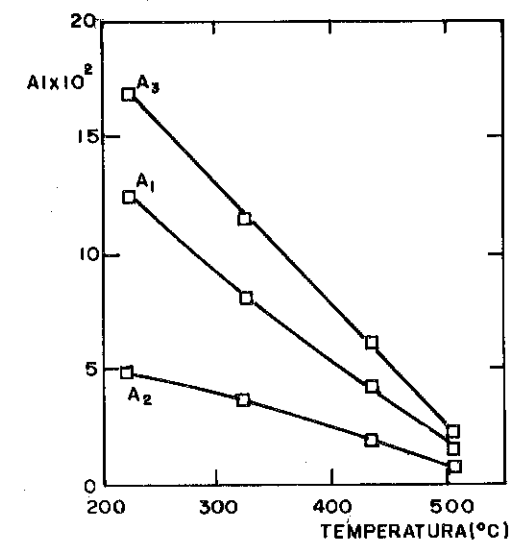


FIGURA 1. Fração molar de alumínio estrutural A_1 , extra-estrutural A_2 e global A_3 em função da temperatura de desaluminação isotérmica por 4,5 horas

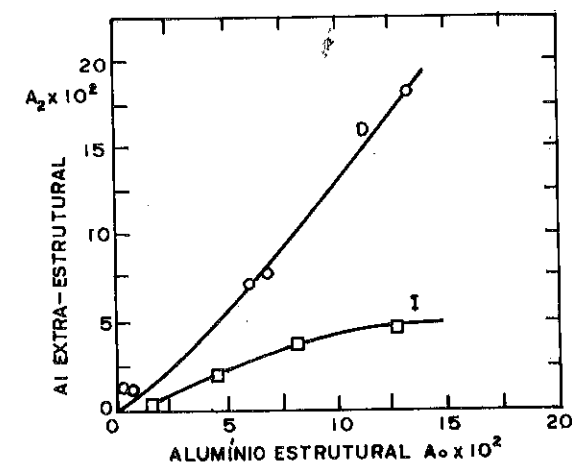


FIGURA 2. Relação entre a fração molar de alumínio extra-estrutural A_2 e estrutural A_0 nas zeolitas desaluminadas pelo método dinâmico (D) e isotérmico (I)

camente. Esse comportamento pode ser devido a que, no método dinâmico, a zeolita é desaluminada durante algum tempo a temperatura abaixo de 180°C, e nestas condições não há volatilização do cloreto de alumínio formado [2]. O cloreto de alumínio deve portanto, se acumular no interior das cavidades e sua retirada não é completa no período que permanece a temperaturas mais altas.

Essa hipótese está de acordo com a capacidade relativa de adsorção de nitrogênio, C, e com o grau de pureza, Z, das zeolitas desaluminadas (Figura 3). As zeolitas desaluminadas pelo método dinâmico possuem, em geral, capacidade de adsorção e graus de pureza inferiores às zeolitas desaluminadas isotermicamente. Esta diminuição nas zeolitas desaluminadas dinamicamente pode ser devida a maior quantidade de material extra-estrutural no interior dos poros [11] ou pela degradação parcial da estrutura provocada pela acidez resultante da hidrólise do cloreto de alumínio durante a lavagem [11,2].

Coerentemente com esses resultados, a atividade das zeolitas desaluminadas isotermicamente foi maior que as zeolitas desaluminadas dinamicamente em teores de alumínio estrutural (A_0) acima de 4% (Figura 4). Como já foi visto na Figura 2, as zeolitas desaluminadas pelo processo dinâmico possuem uma quantidade maior de alumínio extra-estrutural. Portanto uma possibilidade, é que a menor atividade catalítica se deva ao bloqueio dos poros, impedindo o acesso dos reagentes, pelo material extra-estrutural.

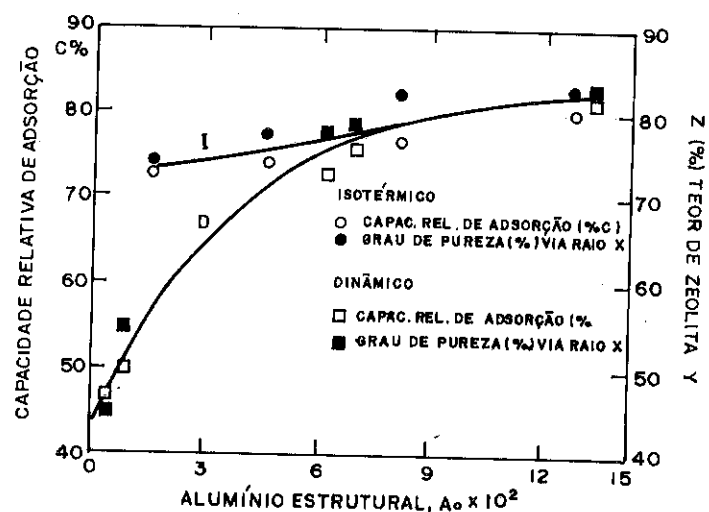


FIGURA 3. Capacidade de adsorção relativa de N_2 e teor de zeolita Y (via raio X) em função da fração molar de alumínio estrutural (A_0)

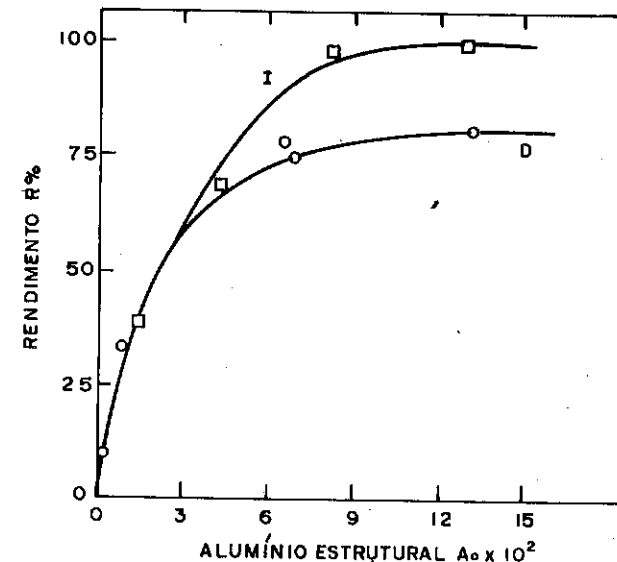


FIGURA 4. Rendimento da reação de alquilação da fração molar de alumínio estrutural, (I) desaluminação isotérmica e (D) desaluminação dinâmica

No que se refere à seletividade da reação, independente do método de desaluminação, ocorre uma maior seletividade à formação dos isômeros para- e orto-etiltoluenos com a diminuição do teor de alumínio estrutural (Fig. 5).

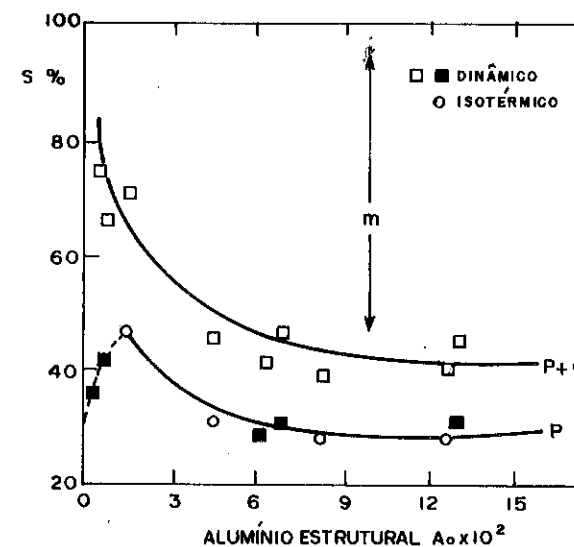


FIGURA 5. Seletividade da alquilação em função da fração molar de alumínio estrutural. (p) para-; (o) orto- e (m) meta-etiltolueno. $T = 200^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} (\text{h}^{-1}) = 5$, razão tolueno/etanol = 4/1

Observa-se na mesma figura, um máximo na formação de para-etilto lueno, seguido por um decréscimo, em zeolitas altamente desaluminadas; onde ocorre um aumento na formação do isômero orto-. Ambos comportamentos se devem provavelmente ao aumento da degradação da zeolita com a redução do teor de alumínio (Figura 3), o que dá origem a materiais amorfos e defeitos [2] com sítios ácidos mais fracos e menos ativos para a isomerização [13].

4. CONCLUSÕES

O método isotérmico de desaluminação de zeolitas HY com tetracloreto de silício conduz a zeolitas com maior capacidade de adsorção, e maior atividade na alquilação do tolueno por etanol. Aparentemente o método dinâmico não retira totalmente o cloreto de alumínio formado na desaluminação, o que conduz a maior degradação da estrutura e maior formação de alumínio extra-estrutural.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos o auxílio prestado pelo Programa Nacional de Catálise (PRONAQ) e à COPENE na realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEYER; H.K. & BELENYKAYA, J. Catalysis by Zeolites. In: IMELIK, B. (ed.). Elsevier, 1980.
2. ANDERSON, M.W. & KLINOWSKI, J. J.Chem.Soc. Faraday Trans., 1: 1449, 1986.
3. KUBELKOWA, L. et alii. J.Chem.Soc. Faraday Trans., 1: 1367, 1984.
4. DE CANIO, S.J.; SOHN, J.R.; FRITZ, P.O.; LUNCOFRD, J.H. J. Catal., 101: 132, 1986.
5. CORMA, A. et alii J.Chem.Soc., Chem. Comm., 333, 1986.
6. PADILHA, J.F. & CARDOSO, D. X Simpósio Iberoamericano de Catalysis, II: 958, 1986.
7. RIBEIRO, F.R.; MARCILLY, C.; GUISET, M. Rev. Port. Quím., 24: 183, 1982.
8. SOHN, J.R.; DE CANIO, S.J.; LUNSFORD, J.H.; O'DONNELL, D.J. Zeolites 6: 225, 1986.
9. CABRERA, F.; MADRID, L.; ARAMBARRI, P. Analyst, 106: 1296, 1981.
10. ZATTERA, A.J. Formação de etiltoluenos por etilação do tolueno com

etanol catalisada por zeolitas. PPG/EQ-UFSCar, 1988 (Dissertação de Mestrado nº 17).

11. ANDERSON, M.W. & KLINOWSKI, J. J.Chem.Soc.Faraday Trans.1, 82: 3569, 1986.
12. BEYER, H.K. et alii. J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, 81: 2889, 1985.
13. CHANDAVAR, K.H. et alii. Proceedings Int. Conf. Zeolites, 6th: 325, 1984.

MODIFICAÇÃO DA HZSM-5 COM MAGNÉSIO E MEDIDAS DAS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO E COEFICIENTE DE DIFUSÃO

. Paulo Henrique Garcia de Souza¹
 . Stella Regina Reis da Costa¹

RESUMO

Sintetizou-se HZSM-5 utilizando n-butilamina como direcionador. Foram incorporadas, às zeolitas, diferentes concentrações de magnésio por troca iônica. Realizou-se a impregnação de magnésio ao HZSM-5 em uma porcentagem igual a máxima obtida por troca iônica, e outra, com 20% em peso. Observou-se que a impregnação com alto teor de magnésio desloca sensivelmente a formação de para-xileno do equilíbrio termodinâmico. Foi, ainda, determinada a capacidade de adsorção e o coeficiente de difusão de o-xileno e 3-metil pentano em MgZSM-5 e os resultados mostraram que há uma diminuição do coeficiente de difusão quando se incorpora magnésio ao HZSM-5.

ABSTRACT

The HZSM-5 catalyst has been synthesized utilizing n-butylamine as template agent. Different concentrations of magnesium were added, by ionic exchange, to these zeolites. The impregnation with magnesium was made in two levels: the maximum obtainable by ionic exchange and 20% in weight. It has been observed that the high magnesium content shifts considerably the formation of para-xylene from thermodynamic equilibrium. Also, the adsorption capacity and diffusion coefficient have been derived for the o-xylene and 3 methyl-pentane in MgZSM-5 and the results showed a decrease in the diffusion coefficient with the magnesium content.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção seletiva do para-xileno, em relação aos isômeros meta e orto-xilenos, visando a produção de fibras de poliéster, tem sido objeto de vários estudos para o desenvolvimento de processos catalíticos. Nesse sentido a zeolita ZSM-5 tem aparecido como o catalisador de melhor desempenho. Segundo a literatura (1,2,3,4,5,6,7), para que possa ser obtida uma seletividade alta, é necessário obter-se uma força intermediária de acidez nos sítios ácidos e/ou um aumento de resistência difusiva.

O aspecto difusivo tem sido estudado por vários pesquisadores que empregaram técnicas diversas para obtenção dos coeficientes de difusão e capacidade de adsorção do ZSM-5 utilizando diferentes substâncias (8,9,10,11,12,13,14).

¹ Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos.

Alguns autores (1,2,4,6) explicam a para-seletividade segundo o aspecto da diminuição da força ácida. Eles sugerem que os mesmos sítios ácidos necessários à alquilação seriam responsáveis pelas reações de isomerização (do para-xileno formado) e de desproporcionamento. Para suprimir estas reações, então, os pesquisadores tem bloqueado a superfície externa do catalisador ZSM-5 com polímeros, óxidos, coque, etc e estudado a influência destes no desempenho do catalisador (1,3,4,6).

O objetivo de todos e deste trabalho é a obtenção de mais uma ferramenta que possa ser utilizada para analisar a estrutura da zeolita e explicar a para-seletividade dos catalisadores modificados. O modificador escolhido foi o magnésio por permitir que se realizem modificações por troca iônica e impregnação, proporcionando, possivelmente, uma distribuição diferenciada dos cátions ao longo do catalisador. Foram utilizados catalisadores obtidos a partir de tripropilamina e n-butilamina como direcionadores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O catalisador obtido a partir da tripropilamina foi cedido pelo CENPES/PETROBRÁS, na sua forma sódica, e possui forma regular esférica apresentando uma distribuição de tamanho estreita com o valor médio de 3 μ .

A síntese da ZSM-5 utilizando n-butilamina como direcionador foi realizada através da formação de gel seguindo o método proposto por RUBIN et alii (15) e com razão Si/Al igual a 5 e tratamento hidrotérmico descrito por JANH (16). O equipamento empregado para o tratamento e o mesmo utilizado e apresentado por JANH (16). Esta zeolita apresenta a forma esférica e tamanho médio de 7 μ como pode ser observado na figura 1.

Fez-se inicialmente uma calcinação para eliminar o direcionador dos poros dos catalisadores. A forma ácida do ZSM-5 foi obtida através da troca iônica da forma sólida, original da preparação, empregando-se uma solução 1N do acetato de amônio (1). Após a troca iônica foram efetuadas a filtração e secagem em estufa. Em seguida, as zeolitas obtidas na forma ácida, foram tratadas com acetato de magnésio 1N (6) por diferentes períodos de tempo, de tal forma a incorporar diferentes concentrações de magnésio, e calcinadas a 500°C por 6 horas sob ar.

A impregnação foi feita utilizando-se misturas concentradas (pastosas) de acetato de magnésio em água (com uma concentração de magnésio igual a máxima obtida por troca iônica, e outra 20% em peso). Ao ZSM-5 na forma ácida foram acrescentadas estas misturas e então efetuada a calcinação a 500°C por 6 horas.

A quantidade do modificador incorporado foi determinada por análise química via úmida, descrita por Vogel (17).

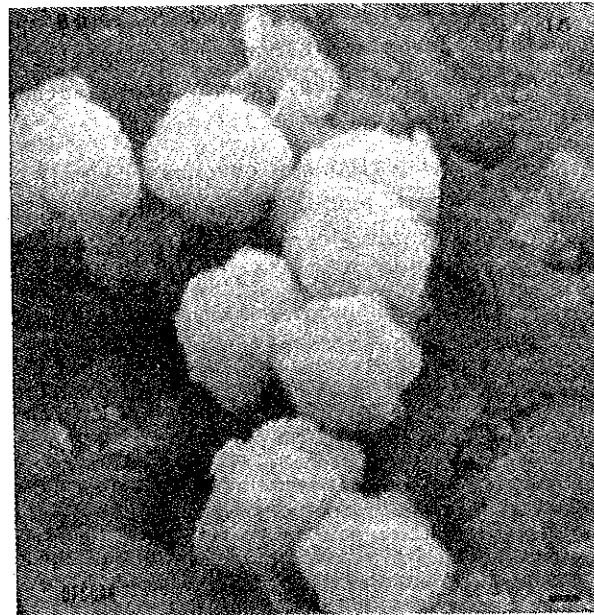


FIGURA 1: Partículas de ZSM-5 utilizando n-butilamina (microscopia eletrônica: ampliação 4200).

Os testes catalíticos foram efetuados em micro-reator (1,3,4,5,6). A ativação do catalisador foi realizada a temperatura de 400°C por 2h e 30 min. A vazão dos reagentes utilizada foi de 1,40 ml/h (com relação tolueno metanol 4:1 de tal forma a limitar a polialquilação) e o hidrogênio utilizado como gás de arraste. A pressão empregada foi a atmosférica. O esquema do equipamento pode ser observado na figura 2. Os efluentes foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se uma coluna com fase benzena, de diâmetro 1/8" e comprimento 2m.

Os testes difusivos foram realizados utilizando-se uma balança termogravimétrica e disponível no Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, França, cujo esquema pode ser observado na figura 3. As amostras eram tratadas por vácuo primário (bomba de vácuo) e vácuo secundário (bomba à difusão) por 1 e 2 horas, respectivamente. Em seguida os catalisadores eram aquecidos por cerca de 16 horas a 400°C. As substâncias a serem utilizadas como adsorbatos foram o 3 metil-pentano e orto-xileno, com pressões de 16,0 e 2,5 torr respectivamente. Esses adsorbatos foram purificados a-

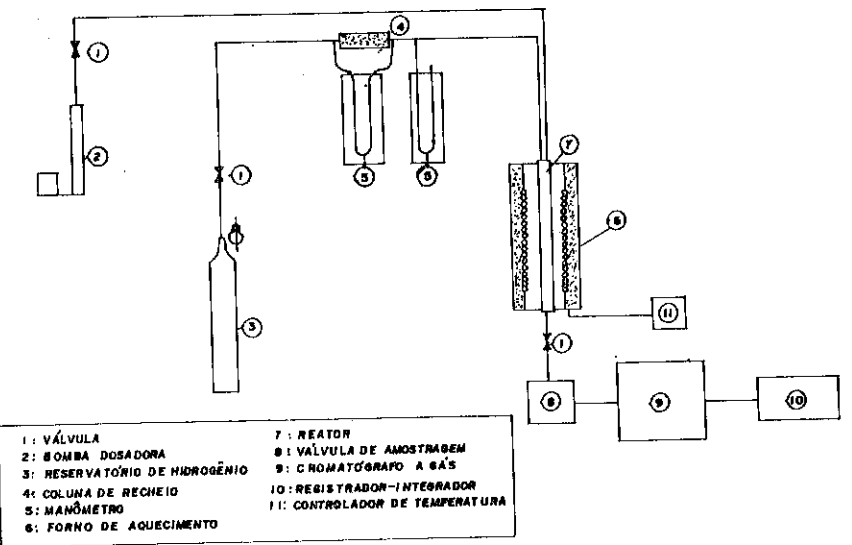


FIGURA 2: Esquema do equipamento utilizado na avaliação catalítica das zeólitas.

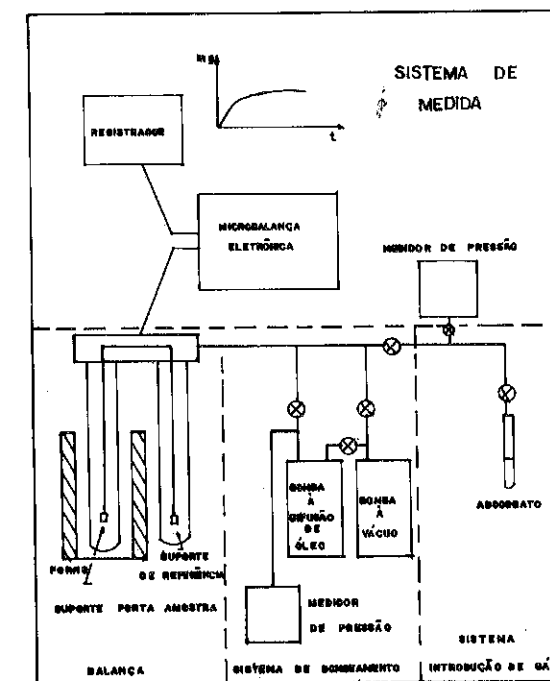


FIGURA 3: Esquema do equipamento utilizado para as medidas de difusão.

través de sucessivas degaseificações. A temperatura empregada para as medi-
das foi de 40°C. Os experimentos foram transcorridos durante um tempo ne-
cessário para que nenhum peso fosse adicionado ao catalisador, ou seja, que
cessasse a adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção de 3 metil-pentano e orto-xileno foram estudadas a 40°C pa-
ra a zeolita obtida a partir da tripropilamina. Observamos que a veloci-
dade de adsorção para o 3 metil-pentano é maior que para o orto-xileno para
os catalisadores MgZSM-5 trocado iônicamente e HZSM-5. Quanto aos catalisa-
dores, observamos que a velocidade de adsorção é um pouco menor para o ca-
talisador MgZSM-5 no caso do 3 metil-pentano e que quase nenhuma diferença
é detectada para o orto-xileno (figuras 4 e 5).

As capacidades de adsorção (C) e os coeficientes de difusão (D) calcu-
lados se encontram na Tabela 1. O coeficiente de difusão foi obtido atra-
vés da relação de CRANK (19) para a velocidade de adsorção quando esta é
pequena:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 6 \left(\frac{D}{\pi r^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (1)$$

onde m_t e m_∞ são os pesos do catalisador somado ao adsorbato no tempo t e
no equilíbrio, D o coeficiente de difusão e r o raio do cristal da zeolita.

TABELA 1: Capacidade de adsorção (C) e Coeficiente de Difusão (D) para
HZSM-5 (CENPES/PETROBRÁS) e MgZSM-5, utilizando tripropilamina.

Catalisador/Adsorbato	C (g de adsorbato/g de catalisador)	D (cm ² /s)
HZSM-5/3 mp	0,076	1,0x10 ⁻¹⁰
MgZSM-5/3 mp	0,081	7,0x10 ⁻¹¹
HZSM-5/o-xileno	0,082	1,8x10 ⁻¹²
MgZSM-5/o-xileno	0,081	1,8x10 ⁻¹²

Estes resultados se comparados aos obtidos por Lin et alii (20) que
observou para a zeolita HZSM-5, valores de D variando de 0,5 a 1,1x10⁻¹¹
cm²s⁻¹ para o 3 metil-pentano a 40°C, ou seja, dez vezes menor que o deste
trabalho. Podemos supor que haja alguma influência do método de preparação
e forma do catalisador. A zeolita, obtida por Lin foi sintetizada a partir
de meio fluorídrico, possui forma hexagonal, razão Si/Al em torno de 20 e
tamanho variando de 1 a 75μ.

Observamos ainda que o coeficiente de difusão para o o-xileno, molécula
maior que o 3 metil-pentano, é sempre mais alto. Isto se deve ao fato
de que as moléculas maiores tem sua mobilidade dificultada pelo estreito

tamanho do poro. O fato de D ser um pouco menor para o MgZSM-5 no caso do
3mp se deve a uma possível, porém pequena, obstrução dos poros causada pe-
los 0,57% de Mg incorporados ao HZSM-5. Para o orto-xileno a velocidade é
tão pequena que não é possível visualizar qualquer diferença.

Os testes catalíticos realizados com ZSM-5 (sintetizados com tripropil-
lamina e n-butilamina) trocados ionicamente com magnésio (MgZSM-5) e im-
pregnado com magnésio (MgO ZSM-5) são demonstrados na Tabela 2, já apresen-
tada, em parte, em trabalho anterior (21) e que contém os valores de compo-
sição dos xilenos e de conversão do tolueno em função da quantidade de mag-
nésio incorporado ao catalisador. Faz-se a comparação com o equilíbrio ter-
modinâmico obtido por ALBERTY (22) a 427°C.

Catalisador	% Mg	Conversão do to- lueno (% molar)	Composição dos xilenos (% molar)		
			Para	Meta	Orto
HZSM-5	0	29,8	23,0	53,2	23,8
MgZSM-5	0,25	30,4	27,3	53,8	19,0
MgZSM-5	0,30	28,5	27,0	54,0	18,8
MgZSM-5	0,37	42,8	26,9	51,8	21,3
MgZSM-5	0,55	37,1	32,8	50,8	16,3
MgZSM-5	0,82	22,1	37,0	52,0	11,0
MgOZSM-5	0,82	26,3	22,8	54,1	23,1
MgOZSM-5	20	22,8	48,3	42,3	9,4
MgZSM-5*	0,72	18,8	25,9	56,5	17,6
MgZSM-5*	0,93	20,3	25,8	55,2	18,9
Equilíbrio	-	-	23,6	52,2	24,2

* Catalisador sintetizado, usando-se n-butilamina como direcionador.

Os valores apresentados são uma média de resultados obtidos nas 2 ho-
ras iniciais da reação. Para as trocas iônicas com ZSM-5 sintetizado com
tripropilamina com incorporação inferior a 0,82% de Mg a conversão do tolu-
eno é sempre superior a teórica possível (25%). Este fato pode ser devido
a ocorrência de reações paralelas com o tolueno.

Constata-se também pela Tabela 2 que a para-seletividade dos catalisa-
dores aumenta proporcionalmente à quantidade de Mg incorporado.

Quanto ao catalisador impregnado a 0,82% não foi observado nenhum au-
mento na para-seletividade em relação ao equilíbrio termodinâmico, enquan-
to se observa um aumento no impregnado a 20%, mas ainda distante dos valo-
res da literatura, como observado por YASHIMA et alii (6), com para-seleti-
vidade de 90% e COSTA et alii (23) com 100%. Para os catalisadores sinteti-
zados com n-butilamina não foi observado uma grande variação em relação ao
equilíbrio termodinâmico para as diferentes quantidades de Mg incorporadas.

O melhor desempenho em relação à quantidade de Mg incorporado iônica-
mente para a obtenção de para-xileno pode ser explicado por duas formas:
neutralização dos sítios ácidos como já verificado por NUMAM (4), e/ou pe-

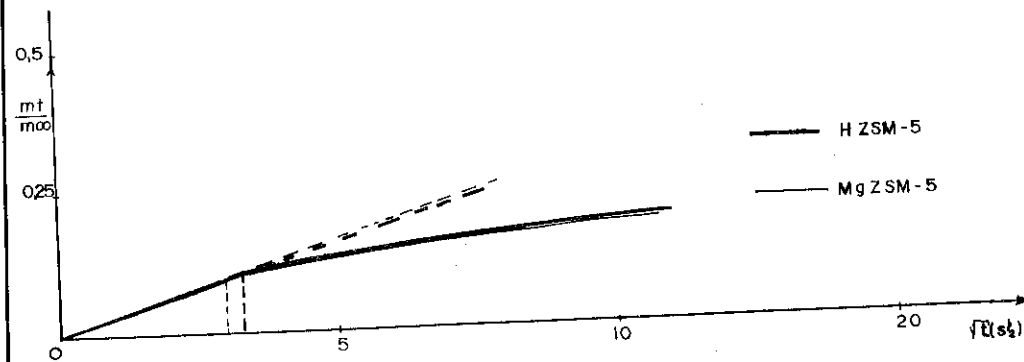


FIGURA 4: Variação de m_t/m_∞ com $t^{1/2}$ para o-xileno com adsorbato.

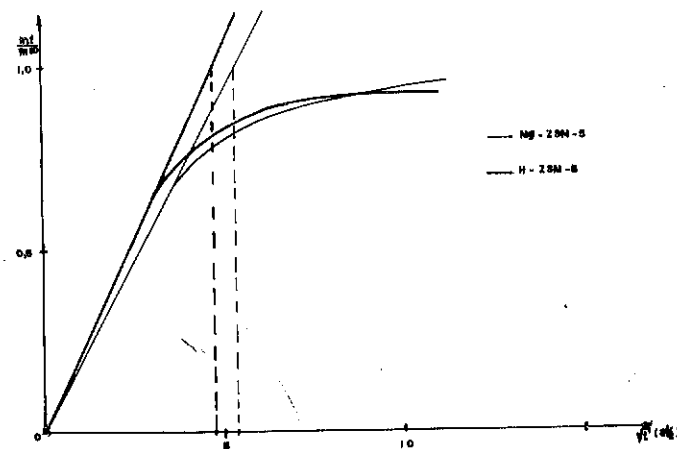


FIGURA 5: Variação de m_t/m_∞ com $t^{1/2}$ para 3 metil-pentano como adsorbato.

lo bloqueio de alguns poros. Aumentando-se a porcentagem de troca iônica poderá ocorrer um aumento de bloqueio nos poros e provável diminuição da força ácida, o que causará um incremento na para-seletividade e consequentemente uma diminuição na atividade do catalisador.

Os resultados de seletividade à para-xileno em função do tempo para as amostras de ZSM-5 sintetizado com tripropilamina e o equilíbrio termodinâmico estão representados graficamente na figura 6, na qual observa-se que a impregnação a 0,82 não se afasta do equilíbrio termodinâmico. A mesma porcentagem de magnésio, incorporado por troca iônica, apresenta uma maior para-seletividade, e isto pode ser devido a uma distribuição mais uniforme do modificador, quando utilizada esta técnica, que pode ocasionar uma diminuição mais efetiva da acidez do catalisador; pode-se também ob-

servar o mesmo comportamento para o impregnado a 20,0%. Constata-se, ainda, um aumento gradativo na para-seletividade com o tempo de reação, o que pode se dever a formação de coque, que obstruiria ainda mais os poros do catalisador.

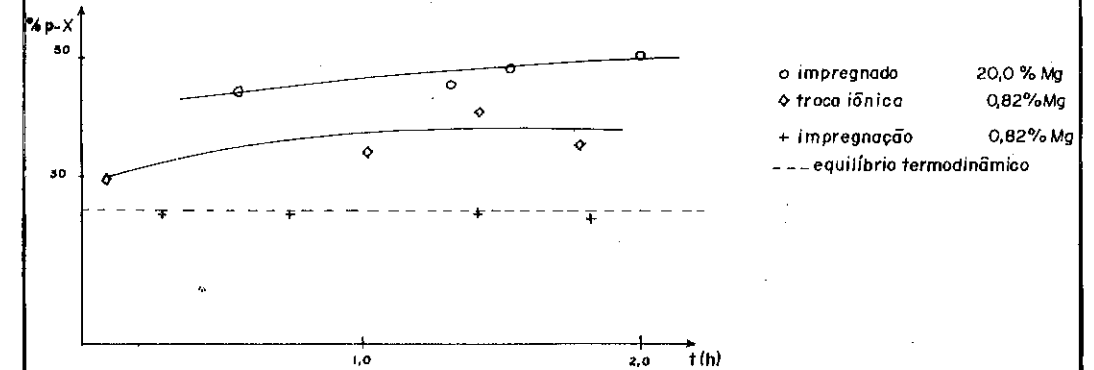


FIGURA 6: Porcentagem de para-xileno com o tempo de reação de alquilação do tolueno com metanol para diferentes modificações do ZSM-5.

Tendo por finalidade comparar a para-seletividade entre os catalisadores sintetizados com tripropilamina e n-butilamina e modificados iônica - mente por quantidades semelhantes de magnésio, fez-se a representação gráfica na Figura 7 em função do tempo.

Através do gráfico constata-se que o catalisador sintetizado com n-butilamina se afasta menos do equilíbrio termodinâmico que o catalisador a partir da tripropilamina. Uma possível explicação pode ser dada pelas diferentes quantidades da razão Si/Al dos catalisadores, pois o sintetizado com n-butilamina contém uma razão de 36, enquanto o sintetizado com tripropilamina possui uma razão de 60. Este fato, de dependência de para-seletividade ser diretamente proporcional a razão Si/Al, foi constatado por JANH et alii (18), sendo portanto ratificada. Observou-se também um aumento na para-seletividade em função do tempo para o sintetizado com tripropilamina, enquanto o sintetizado com n-butilamina manteve-se constante, o que pode ser resultante de uma melhor cobertura dos poros, pois conforme relatado, o tamanho médio dos cristais do sintetizado com n-butilamina é cerca de duas vezes maior que o outro catalisador, não sendo portanto esta cobertura tão efetiva e influenciando menos na acidez e/ou difusividade do catalisador.

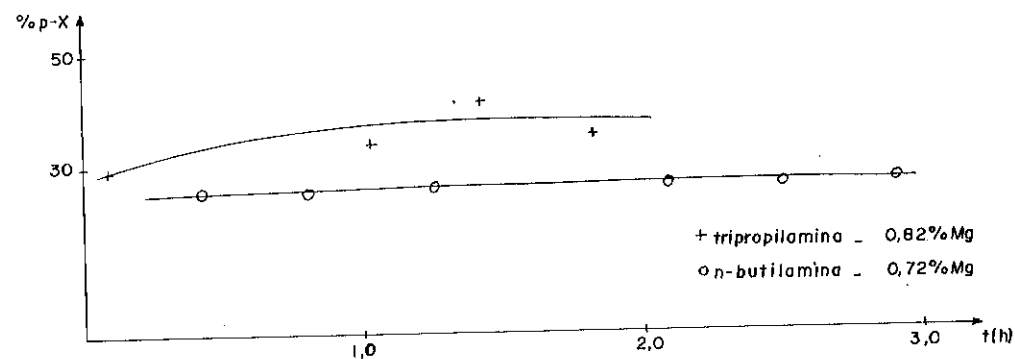


FIGURA 7: Porcentagem de para-xileño com o tempo de reação de alquilação do tolueno com metanol, utilizando-se ZSM-5 obtido a partir da tripropilamina e n-butilamina.

4. CONCLUSÕES

Trabalhos da literatura (6,23), relatam que o catalisador impregnado, apresenta uma melhor para-seletividade que o trocado ionicamente, portanto, deve-se observar neste trabalho, que essa afirmação é verdadeira somente em casos nos quais a porcentagem de magnésio impregnado é muito maior que o trocado ionicamente. Entretanto, quando a quantidade de magnésio incorporado é a mesma nos dois casos este efeito se inverte e o catalisador trocado ionicamente apresenta uma melhor seletividade.

Conclui-se, também, que devido a quantidade limitada de magnésio que pode ser incorporada por troca iônica, a impregnação pode apresentar maior para-seletividade, mas somente a concentrações mais elevadas. O HZSM-5, impregnado a 20% não obteve uma conversão próxima a literatura. Observou-se, ainda, que a para-seletividade pode ser influenciada pela razão Si/Al do catalisador.

Quanto aos testes difusivos, concluímos que o coeficiente de difusão pode ser uma função de forma e método de preparação dos catalisadores e que a incorporação de magnésio por troca iônica em quantidades pequenas não afeta a difusividade do catalisador. Este resultado nos leva a admitir que o aumento da para-seletividade observada para o aumento do teor de magnésio, trocado ionicamente, possivelmente é causada pela diminuição da acidez da superfície dos catalisadores através da modificação.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e pelo auxílio financeiro, ao CENPES/PETROBRÁS pelo auxílio financeiro e ao convênio CNPq(Brasil)/CNRS(França) que possibilitaram a realização deste

trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- KAEDING, W.W.; CHU, C.; YOUNG, L.B.; WEINSTEIN, B.; BUTTER, S.A.; *J. of Catalysis*, 67: 159-174, 1981.
- BABU, G.P.; KULKARNI, S.B.; RATNASAMY, P., *J. of Catalysis*, 79:215-217, 1983.
- YOUNG, L.B.; BUTTER, S.A.; KAEDING, W.W., *J. of Catalysis*, 76:418-432, 1982.
- NUNAM, J.; CRONIN, J.; CUNNINGHAM, J., *J. of Catalysis*, 87:77-85, 1984.
- CHEN, N.Y.; KAEDING, W.W.; DWIER, F.G., *American Chemical Society*, 101(22):6783-6784, 1979.
- YASHIMA, T.; SAKAGUCHI, Y.; NAMBA, S., *Studies of Surface Science Catalysis*, 7:739-751, 1981.
- YASHIMA, T.; SATO, K.; HAYASAKA, T.; HARA, N., *J. of Catalysis*, 26:303-312, 1972.
- COINTOT, A.; JOLY, G.; PERPERAS, V., *J. de Chimie physique*, 80(2):213-218, 1983.
- RICHARDS, R.E. e REES, L.V.C., *Zeolites*, 8: 35-39, 1988.
- EIC, M. e RUTHVEN, D.M., *Zeolites*, 8: 40-45, 1988.
- WU, P.; DEBEBE, A.; HUA MA, Y., *Zeolites*, 3: 118-122, 1983.
- CHOUDHARY, V.R. e SRINIVASAN, K.R., *J. of Catalysis*, 102:328-337, 1986.
- CHOUDHARY, V.R. e SRINIVASAN, K.R., *J. of Catalysis*, 102(2):316-327, 1986.
- FORNI, L.; VISCARDI, C.F.; OLIVA, C., *J. of Catalysis*:97:469-479, 1986.
- RUBIN, M.K.; ROSINKI, E.G.; PLANCK, C.J. - *U.S. Pat.* 4.151.189.
- JAHN, S.R. - Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, 1987.
- BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, S.H.; MENDHAM, T. - *Vogel-Química Inorgânica Quantitativa*. 4 ed. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, R.J., 1981.
- JAHN, S.L. e CARDOSO, D., *Anais 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, 100-109, 1987.
- CRANK, J. - *THE MATHEMATICS OF DIFFUSION*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
- LIN, D.H.; DUCARME, V.; COUDURIER, G. e VEDRINE, J.C., *Adsorption and Diffusion of Different Hydrocarbons in MFI zeolite of Varying Crystallite Sizes* (em publicação).
- SOUZA, P.H.G.; COSTA, S.R.R.; PRETY, R., *Anais da 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, 619, 1988.
- ALBERTY, R.A. - *American Chem. Soc.*, 211-216, 1986.
- COSTA, S.R.R.; SCHMAL, M.; MONTEIRO, J.L.F., *Anais 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, 66-74, 1987.

FORMAÇÃO DO ETILBENZENO POR ALQUILAÇÃO
DO BENZENO COM ETANOL SOBRE ZEOLITA Y

. Nelson Diniz Velasco¹
. Dilson Cardoso¹

RESUMO

O objetivo do trabalho é verificar a influência do grau de troca iônica e de modificações na composição da estrutura de zeolitas Y, obtidas por tratamento hidrotérmico, na atividade desses catalisadores e seletividade de formação do etilbenzeno, por alquilação do benzeno com etanol. Observou-se que com o aumento no grau de troca aumenta também a desaluminação da zeolita Y. As zeolitas mais desaluminaadas são as mais ativas e seletivas na formação do etilbenzeno. Além dos sítios de Brønsted, o alumínio extra-estrutural também contribui para o aumento da atividade da zeolita Y.

ABSTRACT

The aim of this work is to verify the influence of the exchange degree and modifications in the composition of zeolite Y, obtained by hydrothermal treatment, in the activity and selectivity of formation of ethylbenzene by alkylation of benzene with ethanol. It was observed that increasing the exchange degree increases the dealumination of the zeolite. The more dealuminated the zeolite the greater the activity and selectivity. The Brønsted sites and the extra-framework aluminum contributes for the increase of the activity of the zeolite Y.

1. INTRODUÇÃO

Na indústria petroquímica, a produção de etilbenzeno é geralmente realizada pela alquilação do benzeno com eteno empregando catalisadores do tipo Friedel-Crafts. O processo apresenta alguns inconvenientes como a necessidade de uma etapa para separação dos produtos de reação e catalisador, corrosão do equipamento devido a ser um processo homogêneo e o não aproveitamento do calor da reação devido à baixa temperatura de reação.

A alquilação do benzeno usando catalisadores sólidos elimina os inconvenientes inerentes à alquilação de Friedel-Crafts. Assim, a Koppers Company, nos anos 60 colocou em funcionamento um processo utilizando como catalisador alumina suportada em sílica gel [1]. A desvantagem deste catalisador, entretanto, era a formação de compostos poli-etilados devido a sua baixa seletividade.

VENUTO e colaboradores, em 1966, estudaram pela primeira vez a

¹Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos

formação de etilbenzeno sobre zeolitas X e Y [2]. Tendo em vista que as zeolitas possuem maior acidez e diâmetros de poros menores que os da alumina, seria de se esperar uma maior atividade e seletividade na formação do etilbenzeno. De fato os autores comprovaram estas vantagens, mas tendo em vista que na época só se usavam zeolitas regulares (não desaluminaadas), a estabilidade do catalisador era muito baixa, tanto pela destruição da estrutura como pela maior facilidade na formação de coque.

No decorrer dos últimos vinte anos, surgiram várias patentes utilizando zeolitas estabilizadas para a alquilação do benzeno. Entre elas podemos destacar a patente solicitada pela Petrobrás [3] que, além de se utilizar das vantagens da zeolita Y estabilizada, emprega o etanol como agente alquilante do benzeno.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é verificar a influência de modificações na acidez da zeolita Y, decorrentes de diferentes graus de troca e de modificações na composição da estrutura, obtidas por diversas condições de desaluminação. As modificações na composição da zeolita Y foram obtidas por tratamento hidrotérmico bem como por extração do alumínio com solução de EDTA.

As zeolitas Y foram empregadas na reação de alquilação do benzeno com etanol, verificando-se a influência de suas modificações na atividade e seletividade de formação do etilbenzeno, bem como na estabilidade do catalisador.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A zeolita NaY foi sintetizada em laboratório usando aluminato de sódio e sílica coloidal, segundo o procedimento descrito por PADILHA [4]. A análise química desta zeolita indicou uma célula unitária com a seguinte composição: $\text{Na}_{54}[(\text{AlO}_2)_{54}(\text{SiO}_2)_{132}] \cdot 251\text{H}_2\text{O}$. Foram obtidas zeolitas NH_4NaY com diferentes graus de troca iônica após sucessivos tratamentos com solução 2N de acetato de amônia (MERCK) por 3 horas, na proporção de 5 ml por grama de zeolita e na temperatura de refluxo.

As zeolitas NH_4NaY foram desamoniadas e posteriormente desaluminaadas por tratamento hidrotérmico a temperatura de 450 a 550°C. O protocolo de calcinação consistiu no aquecimento gradativo a 5°C/min com vazão de 4 l/h g de N_2 até temperatura final de aquecimento. Após estabilizadas na temperatura final, seguiu-se uma vazão de 1 l/h g de N_2 , com 80% de umidade relativa, por um período entre 60 e 180 min. Para a obtenção da amostra

HY regular (não estabilizada), a zeolita NH_4NaY foi calcinada sob fluxo de nitrogênio seco, no próprio reator de teste catalítico, até temperatura final de 400°C , sendo então diretamente utilizada no teste de alquilação para evitar degradação da rede cristalina pela umidade do ar.

Para extração do alumínio extra-estrutural, as amostras desalumina-das em vapor de água foram tratadas com uma solução 0,2N do agente comple-xante $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, na temperatura de refluxo por período de 4 horas, utili-zando 20 ml de solução por grama de zeolita. Este procedimento segue o mé-todo descrito por KUBELKOVÁ e colaboradores [5].

A cristalinidade das zeolitas foi avaliada a partir da altura dos pi-cos correspondentes aos índices de Miller, hkl, (440), (620), (533), (642), (553), (733), (669), (555), (840) e (664). Os difratogramas foram obtidos em aparelho Phillips de goniômetro horizontal PW 1380/01 e registrador grá-fico. O parâmetro de rede a_0 foi determinado a partir dos picos anteriores e o parâmetro Al/C.U. pela equação de FICHTNER-SCHMITTER [6].

A atividade das zeolitas foi avaliada em microreator de leito fixo na reação de alquilação do benzeno com etanol. O microreator foi alimenta-do com excesso de benzeno (razão molar 5:1 etanol) com a finalidade de di-minuir a formação de compostos poli-álquilados. O fluxo da mistura líqui-da dos reagentes foi constante em todas as medidas, de 1,6 ml/h.

Os resultados dos testes catalíticos correspondem a seletividade de conversão do etanol nos produtos.

O código das zeolitas Y tem a estrutura TYA onde T corresponde ao grau de troca dos íons sódio por amônio ou próton e A é o teor de átomos alumínio estrutural na célula unitária (Al/C.U.).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Influência das condições de desaluminação

A zeolita 91Y (91% de grau de troca) foi estabilizada com vapor d'água com o propósito de verificar a influência do tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico nas características finais da zeolita. Os resulta-dos são apresentados na Tabela 1.

Pode-se observar que o processo de desaluminação (última coluna) é mais acentuado quanto mais alta a temperatura do tratamento efetuado. Por outro lado, verifica-se que a maior parte da desaluminação ocorre na pri-meira hora e que a partir da segunda hora a desaluminação é mínima.

TABELA 1. Influência da temperatura e tempo de calcinação com vapor d'água sobre a zeolita 91Y

Temperatura Tratamento ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)	Cristali-nidade (%)	a_0 (Å)	Al/C.U.	$\Delta\text{Al/C.U.}$ (%)
Amostra original	-	100	24,70	53	0
450	120	85	24,58	39	26
500	60	83	24,56	37	28
500	120	79	24,54	34	36
500	180	79	24,54	34	36
550	60	68	24,52	32	40
550	120	68	24,51	31	42
550	180	67	24,50	30	43

Este resultado é melhor visualizado na Figura 1 e provavelmente é ex-plicado por dois fatores: (1º) a desaluminação diminui o número de átomos de alumínio vizinhos entre si, os quais estão carregados negativamente. Com o aumento da distância entre os átomos de alumínio sua estabilidade na estrutura aumenta, dificultando a extração; (2º) Possivelmente o alumí-nio extra-estrutural seja carregado positivamente e substituindo prótons na neutralização da rede cristalina. Tendo em vista que seu raio iônico é muito maior que o próton, ele é menos reativo para a desaluminação da es-trutura, conforme verificaremos adiante.

Analisando os dados de cristalinidade obtidos por difração de raios-X, verifica-se que o aumento na temperatura de tratamento provoca maior destruição da estrutura cristalina, evidenciando que em altas temperatu-ras, o tratamento promove desaluminação descontrolada sem que haja efeti-va substituição por átomos de silício aos vazios deixados pela saída de átomos de alumínio da estrutura. Possivelmente com o aumento da temperatu-ra, a velocidade de migração dos átomos de silício é menor que a veloci-da-de de extração, por hidrólise, dos átomos de alumínio.

4.2. Influência do grau de troca iônica

Uma série de zeolitas foi preparada com o intuito de verificar a in-fluência do grau de troca iônica na desaluminação e na alquilação. As propriedades das zeolitas resultantes, após o tratamento hidrotérmico a 500°C por 60 min, são apresentadas na Tabela 2.

Dos resultados mostrados na Tabela 2, pode-se verificar a influência do grau de troca iônica na cristalinidade final da zeolita desalumina-da. Observa-se que para valores superiores a 90% de troca iônica, acentua-se

a degradação da estrutura devido ao aumento da instabilidade da zeolita na forma protônica.

Na Tabela 2 nota-se também que, embora as zeolitas tenham sido desaluminadas em iguais condições de temperatura, tempo e teor de vapor d'água, a desaluminação (última coluna) aumenta com o teor de prótons na zeolita. Isso possivelmente seja devido a que a alta densidade de carga do próton provoque mais facilmente a extração do alumínio da rede que o cátion sódio.

TABELA 2. Características das zeolitas Y com diferentes graus de troca iônica após o tratamento hidrotérmico a 500°C por 60 min

Zeolita Precursora	Catalisador Resultante	Cristalinidade	Al/C.U.	Al/C.U. (%)
NaY	-	100	53	0
60NH ₄ NaY	60Y46	92	46	15
72NH ₄ NaY	72Y45	91	45	17
77NH ₄ NaY	77Y43	90	43	19
84NH ₄ NaY	84Y42	90	42	21
82NH ₄ NaY	89Y39	89	39	26
91NH ₄ NaY	91Y38	84	38	28
94NH ₄ NaY	94Y37	80	37	28

Na Figura 2 são apresentados os resultados de cristalinidade das zeolitas Y estabilizadas por tratamento hidrotérmico e de seletividade aos produtos da alquilação do benzeno com etanol, em relação ao grau de troca iônica. Em todos os testes de atividade utilizou-se de massas iguais (0,2g) de catalisador.

Observa-se que a seletividade a etilbenzeno aumenta com o grau de troca iônica na zeolita. Este aumento é mais acentuado após 90% de troca iônica, embora nessa região a degradação da zeolita tenha sido mais pronunciada.

É evidente que com o aumento do grau de troca iônica, maior número de sítios tipo Brønsted devem estar presentes na zeolita, aumentando assim a conversão dos reagentes [7]. Por outro lado, devido a desaluminação da rede, BEAUMOUT e BARTHOMEUF [8-10] sugerem que a acidez da zeolita também aumenta devido ao rearranjo geométrico dos átomos de alumínio na estrutura cristalina. Esta idéia foi desenvolvida por DEMPSEY [11] e por MIKOVISKY [12] que propõem sítios individualmente mais fortes aos prótons associados

a átomos de alumínio isolados. Assim, nesta série de zeolitas, estes dois parâmetros parecem estar influenciando no aumento de atividade, não sendo possível pelo experimento realizado analisar e definir a participação de um dos fatores separadamente.

Além do fato de que com o aumento do grau de troca temos aumento no número de sítios de Brønsted e aumento da acidez de cada sítio, em decorrência da desaluminação, o aumento da atividade catalítica também pode ser devido a presença de alumínio extra-estrutural, como veremos adiante.

Quanto à seletividade da reação, os dados apresentados na Figura 2 mostram que o aumento no grau de troca iônica provoca uma diminuição na atividade de desidratação do etanol a éter dietílico com aumento na seletividade a etilbenzeno. Esta influência é mais significativa a partir de 90% de troca iônica. Certamente este resultado significa que os sítios ácidos fortes são ativos para a alquilação do benzeno e sítios moderados ou fracos para a desidratação do álcool. Provavelmente é a mudança na distribuição dos sítios ácidos na estrutura cristalina da zeolita que favorece a formação do etilbenzeno em relação ao dietilbenzeno.

4.3. Comparação entre HY regular e estabilizada

A estabilidade de uma das zeolitas desaluminadas por tratamento hidrotérmico, 94Y37, foi comparada com outra sem desaluminação, 94HY54 (regular), ambas com o mesmo grau de troca iônica, na reação de alquilação do benzeno, sendo os resultados apresentados na Figura 3.

Verifica-se que a amostra desaluminada possui maior atividade para alquilação, apesar de que a desaluminação reduziu o número de átomos de alumínio da estrutura e, portanto, o número de sítios ácidos de Brønsted deste catalisador. A maior atividade atingida pela amostra desaluminada 94Y37 pode ser explicada por dois fatores: pelo aumento da força individual de cada sítio pois como vimos anteriormente, uma diminuição no número de átomos alumínio da estrutura cristalina resulta num incremento da eletronegatividade média da estrutura, atraindo mais fortemente o par de elétrons dos grupos hidroxila e em consequência aumentando a força destes sítios de Brønsted [7,11-12]. O segundo fator pode ser atribuído ao alumínio extra-estrutural, que poderia gerar sítios ativos para a reação de alquilação, como citado na análise dos resultados apresentados na Figura 2.

As espécies de alumínio extra-estrutural presentes na zeolita Y desaluminada aparentemente não influem na formação de coque pois na Figura 3, as curvas de estabilidade (atividade de alquilação a etilbenzeno versus

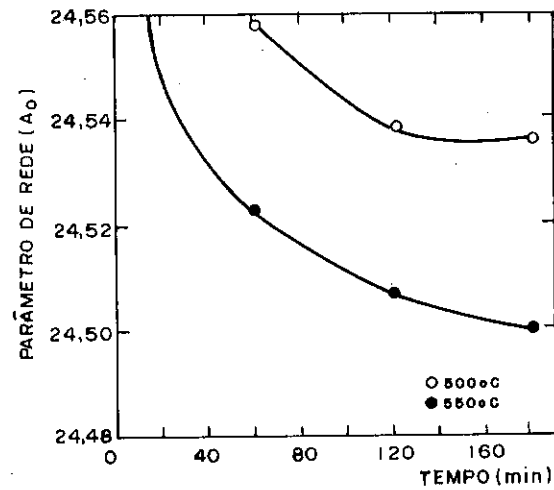


FIGURA 1. Influência do tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico sobre a desaluminação da zeolita 91Y

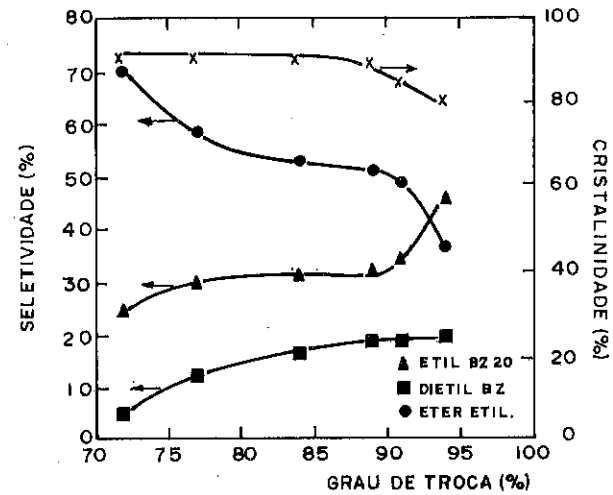


FIGURA 2. Influência do grau de troca iônica de zeolitas Y (desaluminadas com vapor d'água) na seletividade e cristalinidade das zeolitas. Reação a 200°C, W/F = 10,2 g.h/mol

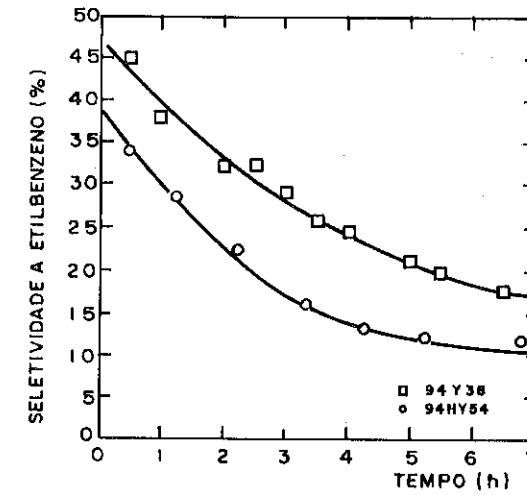


FIGURA 3. Comparação da seletividade a etilbenzeno durante o tempo de reação entre as zeolitas HY regular e estabilizada. Reação a 200°C, W/F = 10,2 g.h/mol

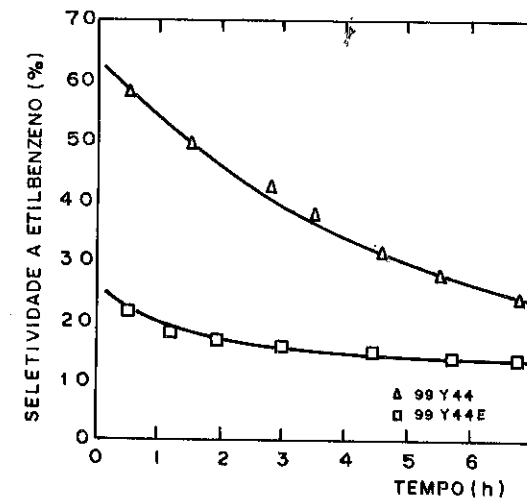


FIGURA 4. Efeito da extração do alumínio extra-estrutural de uma zeolita Y desaluminada com vapor d'água, na seletividade a etilbenzeno. Reação a 200°C, W/F = 15,81 g.h/mol

tempo de uso) apresentam praticamente a mesma inclinação. As espécies de alumínio extra-estrutural não oferecem restrição a formação de grandes moléculas de coque, pois durante o tratamento hidrotérmico migram para a superfície externa dos cristais [13,14].

4.4. Influência do alumínio extra-estrutural

Alguns pesquisadores [15] por medidas calorimétricas de zeolitas desaluminadas, mostraram que os sítios ácidos fortes nestas zeolitas são do tipo Lewis e são atribuídos ao alumínio extra-estrutural. Deste modo, este resultado indica que os sítios de Lewis podem exercer influência na atividade de zeolitas desaluminadas.

Com o objetivo de esclarecer a importância do alumínio extra-estrutural na atividade das zeolitas, realizou-se um tratamento da zeolita desaluminada, 99Y44, com solução $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ para extração deste alumínio extra-estrutural. A difratometria de raios-X da amostra tratada com $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ mostrou que não houve mudança na cristalinidade e no teor de alumínio extra-estrutural da zeolita.

Pode-se observar claramente da Figura 4, que as espécies de alumínio extra-estrutural possuem atividade de alquilação ou exercem influência nos sítios de Brønsted aumentando a reatividade dos prótons. Na tentativa de explicar este comportamento, MIRODATOS e BARTHOMEUF [16] sugerem a existência de grupos hidroxila estruturais fortes, decorrentes de interação com sítios de Lewis, decrescendo a força de ligação deste grupo -OH e consequentemente aumentando sua força como sítio ácido de Brønsted.

5. CONCLUSÕES

O tratamento de zeolitas Y, desaluminadas sob vapor de água, com solução de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ é um método eficaz de extração seletiva do alumínio extra-estrutural. Conclui-se também, que o grau de desaluminação da zeolita Y com vapor d'água aumenta com o teor de prótons na zeolita, ocorrendo efetivamente na primeira hora de tratamento.

Dos resultados de atividade, observou-se que há um aumento na seletividade a etilbenzeno com o grau de troca iônica, sendo este aumento mais acentuado a partir de 90% de troca iônica. O alumínio extra-estrutural também exerce significativa influência na atividade de alquilação do benzeno com etanol.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e à Estireno do Nordeste pela concessão de bolsa

de Mestrado e ao Programa Nacional de Catálise pelos recursos oriundos da FINEP.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COULTER, K.E.; KEHGE, H.; HISCOCK, B.F. In: MARK, H.F. et alii (Eds) Kirt-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. 2.ed. v.19. New York, John Wiley & Sons, 1966. p.57-62.
2. VENUTO, P.B.; HAMILTON, L.A.; LANDIS, P.S.; WISE, J.J. J. Catal., **5**: 81-98, 1966.
3. CAVADOS, A.O.G.; FERREIRA, P.R.L.B.; MATTOS, J.C.F.; CHLANTAC, E.B.; COSTA, S.T. PI 8200745, 1983.
4. PADILHA, J.F. Universidade Federal de São Carlos, 1987 (Dissertação de Mestrado).
5. KUBELKOVÁ, L.; DUDÍKOVÁ, L.; BASTL, Z.; BORBÉY, G.; BEYER, H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **83**: 511-516, 1987.
6. FICHTNER-SCHMITTLER, H.; LOHSE, U.; ENGELHARDT, G.; PATZELOVÁ, V. Cryst. Res. Tech., **19**: K1-K3, 1984.
7. JACOBS, D.A. Carbonogenic Activity of Zeolites. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977. 253p.
8. BEAUMONT, R. & BARTHOMEUF, D. J. Catal., **26**: 218-225, 1972.
9. BEAUMONT, R. & BARTHOMEUF, D. J. Catal., **27**: 45-51, 1972.
10. BEAUMONT, R. & BARTHOMEUF, D. J. Catal., **30**: 288-297, 1973.
11. DEMPSEY, E. J. Catal., **39**: 155-157, 1975.
12. MIKOVSKY, R.J. & MARSHALL, J.F. J. Catal., **44**: 170-173, 1976.
13. ZUKAL, A.; PATZELOVA, V.; LOHSE, U. Zeolites, **6**: 133-136, 1986.
14. LYNCH, J.; RAATZ, F.; DUFRESNE, P. Zeolites, **7**: 333-340, 1987.
15. BANKÓS, I.; VALYON, J.; KAPUSTIN, G.I.; KALLÓ, D.; KLYACHKO, A.L.; BRUEVA, T.R. Zeolites, **8**: 189-195, 1988.
16. MIRODATOS, C. & BARTHOMEUF, D. J. Chem. Soc., Chem. Comm., **39-40**, 1981.

DESPROPORCIONAMENTO DO ETILBENZENO SOBRE ZSM - 5
COM DIFERENTES RAZÕES Si/Al

. Amado A. Montes Barzón¹
. Dilson Cardoso¹

RESUMO

O para-dietilbenzeno é importante matéria-prima na obtenção de polímeros de alta resistência, assim como constitui-se em intermediário nos processos de separação de xilenos através de peneiras moleculares. Apresenta-se neste trabalho, a síntese e caracterização da zeolita ZSM-5 com diferentes teores de alumínio na sua estrutura, e tamanho de cristallitos. Estuda-se também a avaliação da sua atividade catalítica na reação de desproporcionamento do etilbenzeno visando obter o para-dietilbenzeno seletivamente. Os ensaios catalíticos mostraram que o desproporcionamento forma muito pouco orto-dietilbenzeno e que a formação do para-dietilbenzeno aumenta acima do equilíbrio termodinâmico a medida que diminui o teor de alumínio na zeolita ZSM-5.

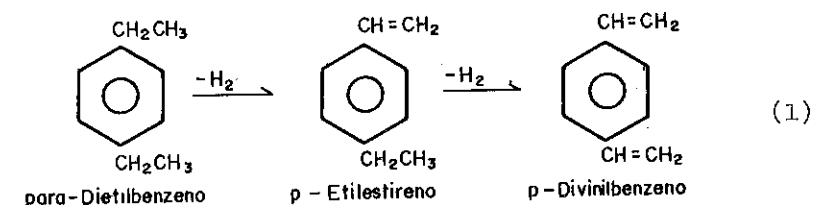
ABSTRACT

Para-diethylbenzene is an important raw material used to obtain high resistance polymers, and also as an intermediate in the separation process of xylene isomers with molecular sieves. The synthesis and characterization of ZSM-5 zeolites with variable aluminium content and crystal size, as well as the study and evaluation of their catalytic activity in ethylbenzene disproportionation reaction for the selective production of para-diethylbenzene are presented here. The catalytic tests showed that the ethylbenzene disproportionation reaction produced negligible amount of orto-diethylbenzene, and that the formation of para-diethylbenzene increased with decreasing aluminium content, being larger than the thermodynamic equilibrium composition.

1. INTRODUÇÃO

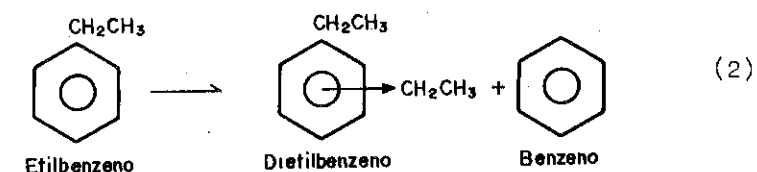
O para dietilbenzeno ou 1,4-dietilbenzeno é conhecida matéria-prima na obtenção dos polímeros do para-etilostireno e para-divinilbenzeno após sucessivas dehidrogenações (1,2) (Esquema 1)

¹ Departamento de Engenharia Química - UFSCar



O para-dietilbenzeno também é usado como dessorvente em processos de separação dos isômeros do xileno usando peneiras moleculares como adsorventes.

No passado, o para-dietilbenzeno era obtido por redução da para-etilacetatofenona (3,4) e com posterior separação dos seus isômeros usando peneiras moleculares (5,6). Mais recentemente, o dietilbenzeno foi obtido alquilando etilbenzeno com etileno em fase líquida usando AlCl₃/HCl como catalisador (7). Dada as evidentes desvantagens dos processos homogêneos frente aos heterogêneos, atualmente vem sendo desenvolvidos processos de obtenção direta do para-dietilbenzeno em fase gasosa utilizando catalisadores zeolíticos (8). Assim, com o desenvolvimento de catalisadores para-seletivos, o para-dietilbenzeno pode ser obtido através das reações de alquilação do benzeno ou do etilbenzeno com etanol ou etileno e desproporcionamento do etilbenzeno (Esquema 2) (8,10).



Dentre os catalisadores para-seletivos destaca-se a zeolita ZSM-5 que dá origem a esta seletividade (9) em virtude da sua configuração cristalina interna que apresenta dimensões de poros comparáveis à de certas moléculas de aromáticos.

A estrutura da ZSM-5 contém prótons que estão associados a átomos de alumínio conferindo acidez à zeolita. Assim, a quantidade de centros ácidos de Brønsted está relacionada com o teor de átomos de alumínio (11) na estrutura da zeolita.

Segundo a opinião de diversos autores (8,12,13) a para-seletividade de aumenta com o tamanho dos cristalitos da ZSM-5, devido ao aumento do passo-difusivo das moléculas de produtos, dada a diferença entre as velocidades de difusão dos isômeros dialquilados do benzeno.

Neste trabalho tem-se como objetivos a síntese da zeolita ZSM-5 com diferente teores de alumínio e tamanhos de cristalitos. As zeolitas ZSM-5 foram avaliadas cataliticamente na reação de desproporcionamento do etilbenzeno em fase gasosa visando estudar a influência da sua composição e do tamanho dos cristalitos sobre a seletividade de formação do para-dietilbenzeno.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

SÍNTESE DA ZEOLITA ZSM-5

As zeolitas ZSM-5 foram preparadas segundo trabalho de Jahn(14,15) a partir de trissilicato de sódio (Riedel), sulfato de alumínio (Merck), ácido sulfúrico (Merck) e, n-butylamina (Riedel) como direcionador de estrutura. Foram preparadas três séries da zeolita modificando-se o teor de água (16,17) e de direcionador (18,19) visando obter zeolitas com tamanhos de cristalitos diferentes. As composições iniciais do gel, em relação à água e direcionador estão indicadas na Tabela 01. Em cada uma das séries (A, B, C) o teor de alumínio no gel foi modificado (Tabela 02). O tratamento hidrotérmico do gel formado na síntese, para todos os casos, foi realizado a 170°C em recipiente de teflon, com agitação, em tempos que variam de acordo com o teor de alumínio (14).

TABELA 01

SERIE	H ₂ O/SiO ₂	n-BUTILAMINA/SiO ₂
A	40	0.8
B	40	0.4
C	70	0.4

A zeolita assim obtida, encontra-se na forma sódica após a calcinação para a retirada do direcionador e, através de 3 etapas de troca-iônica com solução 2N de acetato de amônio, durante 4 horas, obtém-se a forma amoniacal. Finalmente a calcinação a 500°C por 5 horas sob atmosfera de nitrogênio, permite se obter a forma ácida da zeolita, ou seja, a forma H-ZSM-5.

CARACTERIZAÇÃO DA ZEOLITA ZSM-5

As amostras sintetizadas, foram analisadas por difração de raios-X para identificação qualitativa da sua cristalinidade. As amostras cristalinas da ZSM-5 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para determinar a sua forma e tamanho dos cristalitos. Foi também, determinada a capacidade de adsorção de nitrogênio a -196°C pelo método do BET, o qual permite estimar-se o grau de cristalinidade das zeolitas. Análises químicas foram realizadas para determinação da composição seguindo o método colorimétrico (20) na determinação de alumínio e absorção atômica para análise de sódio.

O desproporcionamento do etilbenzeno (99% Riedel) foi realizado a pressão atmosférica no interior de um microreator tubular de vidro. Antecedendo à reação, o catalisador foi ativado por 3h a 500°C sob fluxo de hidrogênio. A reação foi realizada a 325°C com tempo espacial de 0.17 (g. catal. x h./g. etilbenzeno) usando hidrogênio como gás de arraste na relação molar etilbenzeno: hidrogênio = 1. Os produtos assim obtidos foram analisados, em linha, por cromatografia gasosa em intervalos de tempo definidos, através de uma coluna de FFAP 15%/Chromosorb A-AW-DWCS, 4.5 m, 1/8 pol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as zeolitas sintetizadas apresentaram o difratograma característico (21) da ZSM-5, não aparecendo nenhuma outra fase cristalina. O grau de cristalinidade, relativa a amostra 1B considerada padrão, é apresentado na Tabela 02, notando-se que as amostras tem um grau de cristalinidade superior a 80%. Nota-se também que, em geral, a razão Si/Al das zeolitas é menor que a do gel, mostrando que durante a síntese há uma incorporação preferencial do alumínio na estrutura da zeolita.

TABELA 02

ZEOLITA	GEL	Si/Al (Molar) ZSM-5	Cristalinidade
1A	20	19,2	90
2A	30	32,8	84
3A	50	40,6	82
4A	75	61,2	85
1B	20	18,5	100
2B	30	31,6	95
3B	50	42,2	97
4B	75	57,5	87
1C	20	18,9	99
2C	30	35,5	97
3C	50	41,4	97
4C	75	54,3	93

Na Tabela 03 estão indicados os tamanhos e a morfologia dos cristallitos determinados por microscopia eletrônica de varredura. O tamanho indicado se refere ao maior comprimento do cristallito em um.

Pelos resultados apresentados na Tabela 03, percebe-se que, em geral, o aumento do teor de água no gel (Série C) aumenta o tamanho do cristallito, conforme já reportado por outros autores (16,17). Entretanto, o aumento no teor de direcionador no gel também aumentou o tamanho

dos cristallitos, ao contrário do verificado por Derouane (18) e Nakamoto (19).

TABELA 03

ZEOLITA	Al/c.u.	TAMANHO (µm)	MORFOLOGIA
1A	4,7	15,0	esferoide
1B	4,9	6,7	
1C	4,8	18,0	
2A	2,8	6,6	cúbico
2B	2,9	5,9	
2C	2,6	8,3	
3A	2,3	21,0	retangular
3B	2,2	16,0	
3C	2,2	10,0	
4A	1,5	20,0	retangular
4B	1,6	12,6	
4C	1,7	24,0	

Na avaliação da atividade catalítica das diferentes zeolitas, observa-se que para todas as amostras não se verifica queda significativa da atividade catalítica ao longo de oito horas de reação. Ao mesmo tempo há um aumento da para-seletividade em detrimento do meta-dietilbenzeno e desaparecimento do orto-dietilbenzeno após a primeira hora de reação. O desaparecimento do orto-dietilbenzeno deve-se provavelmente a atenuação da acidez dos sítios externos na medida que compostos de carbono vão sendo adsorvidos na superfície externa do catalisador (10).

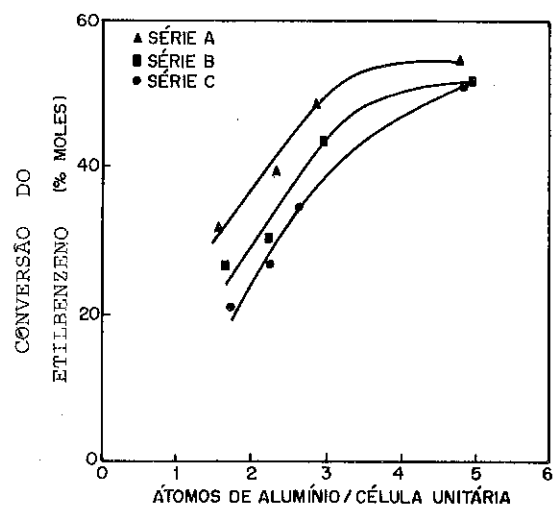


FIGURA 01. Influência do teor de alumínio na ZSM-5 sobre a conversão do etilbenzeno. Temperatura = 325°C. Tempo espacial = 0.17 g. catal. x hora/g. etilbenzeno.

Na Figura 01 vê-se que a conversão do etilbenzeno, cresce com o número de átomos de alumínio por célula unitária, indiferentemente da variação do tamanho dos cristais de cada zeólita. Os produtos principais da reação são benzeno, dietilbenzeno e em torno de 3% de tolueno. Nas zeólitas com alto teor de alumínio forma-se também xilenos e etil-toluenos em quantidades desprezíveis. Na Figura 01 nota-se ainda que as amostras da Série A, sintetizadas com mais direcionador, foram as mais ativas, o que também foi encontrado no trabalho de Jahn (15).

Como mostrado na Figura 02, todas as zeólitas aqui testadas apresentaram boas características para-seletivas, no sentido delas apresentarem sempre quantidades do para-isômero acima da composição do equilíbrio termodinâmico a 325°C (meta-DEB 52.4%, para-DEB 29.4%, orto-DEB 18.2%). A tendência geral das zeólitas é o favorecimento da para-seletividade naquelas com menor número de átomos de alumínio por célula

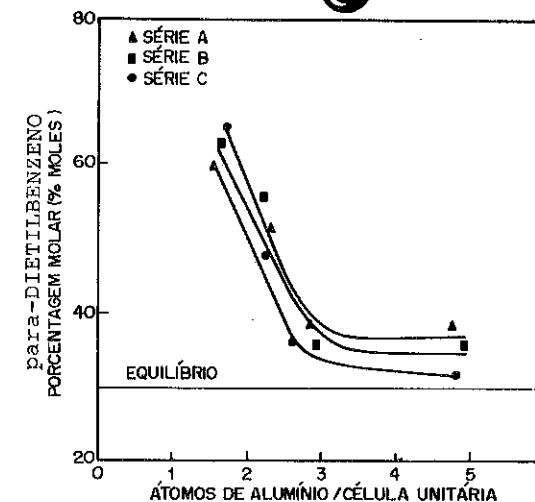


FIGURA 02. Seletividade de formação do para-dietilbenzeno no desproporcionamento do etilbenzeno. Temperatura = 325°C. Tempo espacial = 0.17 g. Catal. x hora/g. etilbenzeno.

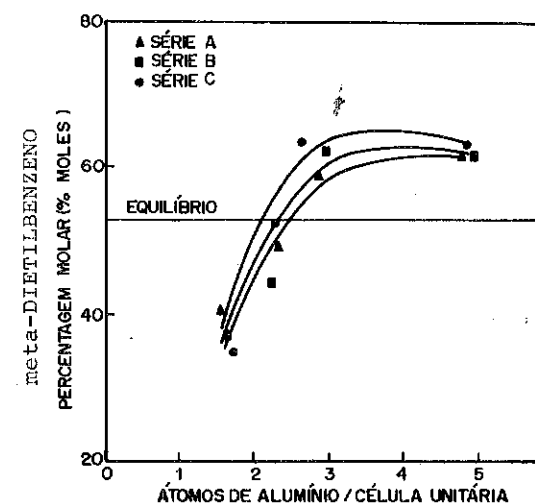


FIGURA 03. Seletividade de formação do meta-dietilbenzeno no desproporcionamento do etilbenzeno. Temperatura = 325°C. Tempo espacial = 0.17 g. Catal. x hora/g. etilbenzeno.

unitária. Isto possivelmente se deve ao fato de que, como estas zeolitas tem menor teor de alumínio, elas apresentam menos sítios ativos na sua superfície externa, reduzindo a isomerização do para-dietilbenzeno a meta-dietilbenzeno, termodinamicamente mais favorável.

Na figura 03 vê-se, de modo contrário, o favorecimento à formação do meta-dietilbenzeno sobre as amostras com átomos de alumínio crescente. Vemos também que as zeolitas com mais de 2 átomos de alumínio por célula unitária formam o meta-dietilbenzeno acima da composição de equilíbrio termodinâmico. O orto-dietilbenzeno encontra-se em quantidades muito pequenas (3%) e apenas nas amostras com maior número de átomos de alumínio por célula unitária (Série 4 da Tabela 03). O alto teor de meta-dietilbenzeno se deve a sua lenta isomerização a orto-dietilbenzeno.

Com relação ao tamanho dos cristalitos, comparando-se a Tabela 03 com a Figura 02, observa-se não haver uma influência direta do tamanho sobre a para-seletividade. Isto nos leva a supor que, nas condições experimentais aqui empregadas, o principal fator que influi na para-seletividade seja o número de sítios ativos das zeolitas aliado a seletividade intrínseca da zeolita ZSM-5 que, pela sua geometria cristalina apresenta impedimento estérico na difusão do meta- e orto-dietilbenzeno.

4. CONCLUSÕES

Nas condições de reação aqui empregadas, o desproporcionamento do etilbenzeno sobre a zeolita ZSM-5, em fase gasosa forma como principais produtos o benzeno, dietilbenzeno e em menor escala o tolueno. Pequenas porcentagens de xileno e etiltolueno aparecem excepcionalmente quando utilizadas zeolitas com grande número de átomos de alumínio por célula unitária. A conversão do etilbenzeno é crescente para zeolitas com maior conteúdo de alumínio na sua estrutura, independentemente do tipo de síntese realizada.

A seletividade aos isômeros do dietilbenzeno, caracteriza-se pela quase eliminação do orto-dietilbenzeno com conseqüente aumento no meta- e para-dietilbenzeno a quantidades maiores daquela do equilíbrio termodinâmico. A formação do meta-dietilbenzeno é favorecida nas zeolitas

com grande quantidade de átomos de alumínio na célula unitária, enquanto que o para-dietilbenzeno aumenta continuamente com a redução do número de sítios ativos por célula unitária.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - pela concessão de Bolsa de Mestrado e à COPENE - Companhia Petroquímica do Nordeste - pelo auxílio financeiro para a realização / deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAEDING, W. W.; BARILE, G.C.; WU, M.M., Catal. Rev. - Sci. Eng. **26** (3&4), 597-612(1984).
2. Mobil Oil Corp., Jpn. Kokkai Tokkyo Koho, JP 62, 29,537.
3. MOWRY, D.T.; RENOLL, M.; HUBER, W.F., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1107(1946).
4. HUANG-MINLON, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2488(1946).
5. HOCHWALT, C., U.S. Patent 2,390,368(1945).
6. SERGEEV, P. G.; SLADKOV, A. M., Zh. Obshch. Khim. **27**, 3349(1957).
7. BOUNDY, R.H.; BOYER, R.F. (Eds.), Styrene - Its polymers, copolymers and derivatives, Reinhold, New York, 1952.
8. KAEDING, W.W., J. Catal. **95**, 512-519 (1985).
9. CHEN, N. Y.; KAEDING, W.W.; DWYER, F.G., J. Amer. Chem. Soc. **101**, 6793(1979).
10. WEITKAMP, J. et alli, Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, **36**(1), 13-18.
11. JACOBS, P.A., Carbonogenic Activity of Zeolites, Ed. Elsevier, 1977.
12. WEI, J.A., J. Catal. **76**, 433-439, 1982.
13. DUCARME, V.; VEDRINE, J.C., Appl. Catal. **17**, 175-184, 1985.
14. JAHN, S.L.; CARDOSO, D., IV Seminário Brasileiro de Catálise, 100 - 109, 1987.
15. JAHN, S.L.; CARDOSO, D., IV Seminário Brasileiro de Catálise, 110 - 118, 1987.

16. MOSTOWICZ, R.; BERAK, J.M., Stud. Surf. Sci. Catal. 24, Ed. Elsevier, 1985.
17. ERDEM, A; SAND, L.B., J. Catal. 60, 241-256 (1979).
18. DEROUANE, E.G. et alli, Appl. Catal. 1, 201-224, 1981.
19. NAKAMOTO, H.; TAKAHASHI, H., Chem. Lett. 1739-1742, 1982.
20. CABRERA, F.; MADRID, L.; ARAMBARRI, P., Analyst, 106, 1296-1301, 1981.
21. BRECK, D.W., Zeolites - Molecular Sieves, Wiley Eds., New York, 1974.

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni/SiO₂ PARA HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS EM GERAL

. Vera M.M. Salim¹
 . Martin Schaml²
 . Roger Frety³
 . Mabel M. Rodrigues⁴
 . Maria Carmen Silveira⁵

RESUMO

Descreve-se a sistematização do método de preparação dos catalisadores Ni/SiO₂ usando as técnicas de raio-X e TPR. Estuda-se a influência do suporte, tempo e temperatura de digestão nas propriedades físico-químicas dos catalisadores. Conclui-se que as técnicas podem ser usadas no monitoramento das preparações e analisam-se as mudanças ocorridas nos catalisadores com as modificações dos parâmetros de preparação.

ABSTRACT

The systematic preparation of Ni/SiO₂ is described using DRX and TPR. The influence of support, ageing time and temperature and Ni loading in the physico-chemical properties of the catalysts is studied by these methods. It was concluded that the above mentioned techniques can be employed to follow the catalysts preparation and to describe the changes occurred in the catalysts by the modification of the preparation parameters.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores de níquel sobre sílica são largamente empregados nas hidrogenações de óleos e gorduras em geral, sendo praticamente exclusivos para os processos de saturação de óleos comestíveis. Estes catalisadores apresentam duas especificidades; altos teores de níquel e a necessidade de serem comercializados na forma reduzida, estabilizados em gordura, o que dificulta a avaliação da etapa de redução na fabricação industrial.

Catalisadores Ni/SiO₂ têm sido estudados no que se refere às interações com o suporte (1-3), seletividade (3,4), condições de redução (5), adição de promotores (6), etc.

Mille et all (7), usando TPR, identificam três tipos de óxidos de níquel depositados sobre sílica, para catalisadores preparados por impregnação.

- 1 AREX Química, Consultora/COPPE/UFRJ, Programa de Pós-Doutoramento.
- 2 COPPE/UFRJ, Professor do Programa de Engenharia Química.
- 3 IRC/CNRS-França, Professor Visitante do PEQ/COPPE/UFRJ.
- 4 IFQSC/USP, Professor do Instituto de Física e Química
- 5 AREX Química, Química.

Dafler (8) propõe a avaliação qualitativa do grau de redução por raio X, via determinação da relação (111) Ni/(111) NiO.

Na área de preparação é comparativamente menor, o número de trabalhos que procuram sistematizar métodos e relacioná-los com a estrutura e atividade catalítica.

Morikawa et all (9), Hermans e Geus (10) e Montes et all (11) estudam formas de preparação comparando técnicas e diferenças geradas nos catalisadores.

Nosso trabalho pretende se inserir nesta área; estudamos a sistematização de um método de preparação e as influências de alguns parâmetros nas propriedades físico-químicas dos catalisadores preparados.

Na preparação de nossos catalisadores procuramos seguir os fundamentos discutidos por Geus (10), usando a técnica de precipitação homogênea, modificada pelo uso de NaHCO_3 como agente precipitante. Investigamos a validade do uso acoplado das técnicas de TPR e raio-X para o monitoramento das preparações, aplicadas também, na avaliação da influência dos parâmetros estudados nas características dos catalisadores preparados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores - vários catalisadores Ni/SiO₂ foram preparados usando soluções de nitrato de níquel (1M) e NaHCO_3 (7%) e diferentes suportes.

A temperatura de precipitação e o tempo de digestão também foram modificados. Numa fase inicial, as etapas de secagem (100°C/10h), calcinação (300°C/3h mais 450°C/2 h) e de redução (500°C/5 h, $\beta = 8^\circ\text{C}/\text{min}$ e 196 ml/min de H₂ por grama de catalisador), foram mantidos constantes.

- Técnicas de caracterização

Determinação do teor de níquel - níquel extraído com ácido nítrico e dosado via complexometria com EDTA.

Análises de TPR - realizadas usando-se um fluxo de 30 ml/min de uma mistura 1,4% (H₂/N₂) uma taxa de aquecimento de 8°C/min até uma temperatura final de 550°C. A área metálica foi determinada pelo pico de quimissorção de hidrogênio, observado no resfriamento da amostra reduzida e calculada admitindo que $S_{\text{AtNi}} = 6,33 \text{ \AA}^2$.

Difratogramas de raio-X (DRX) - utilizou-se um difratômetro Picker (Instituto de Física e Química USP/São Carlos), usando-se radiação de cobre (1,5405 Å) e filtro de níquel. A determinação do tamanho médio dos cristallitos foi feita pelo método de Scherrer, corrigido através da relação de

Warren, usando cristal de quartzo como padrão.

- Atividade catalítica - testados na reação de hidrogenação de óleo de soja refinado, via avaliação do decréscimo do índice de iodo (Ii), aferido segundo o método de Wiggs, após 2 horas de reação. Os testes foram realizados usando-se 180°C, 2 atm de pressão, 6000 r.p.m. e 0,1% de catalisador a 25% de níquel.

Os valores de atividade estão expressas em termos de eficiência para o decréscimo do Ii, calculado por:

$$E \text{ Ii } (\%) = \frac{Ii (0s) - Ii (2h)}{Ii (0s)} \times 100$$

onde, Ii (2h) - é o índice iodo do óleo após 2 horas de hidrogenação;

Ii (0s) - é o índice iodo do óleo de soja (180).

Calculou-se também a eficiência catalítica específica, dividindo a eficiência catalítica, pela área metálica (EEIi).

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As variáveis influência do suporte, tempo e temperatura de digestão foram estudadas via TPR e RX.

- Influência do suporte - as sílicas comerciais abaixo tabeladas foram testadas como suporte. Preparam-se diferentes catalisadores usando-se as condições de trabalho descritas na parte experimental e 70°C para temperatura de precipitação, 1,5h para tempo de digestão e pH final de 9,0 (Tabela I).

Tabela I - Características dos suportes e catalisadores

S U P O R T E	PROCEDÊNCIA	ÁREA DO SUPORTE (m ² /g)	CATALISADOR	%Ni
Celite 535	Manville	2,0	Ni-G ₁	44,5
Celite FC	Manville	20,0	Ni-G ₂	50,9
Aerosil	Degussa	200	Ni-G ₃	48,3

* Valores de catálogo.

As análises de TPR permitiram a visualização da modificação nos perfis de redução e o cálculo do grau de redução (α), da dispersão (D) e da área metálica (S_{Ni} em m²/g de níquel).

O perfil de redução apresentou modificações gradativas com a mudança do suporte (Figura 1). No catalisador Ni-G₁ (Celite 535) a redução foi completa, máximo de redução a 370°C, baixa dispersão e limitada interação níquel-suporte (Vide Tabela II).

No catalisador Ni-G₃ (Celite FC) o máximo de redução deslocou-se para temperaturas mais altas (450 ± 10°C), a redução foi incompleta e houve crescimento da área metálica, da dispersão e da interação níquel-suporte. No catalisador Ni-G₅ (Aerosil), o máximo de redução está acima de 500°C e são maiores as interações com o suporte.

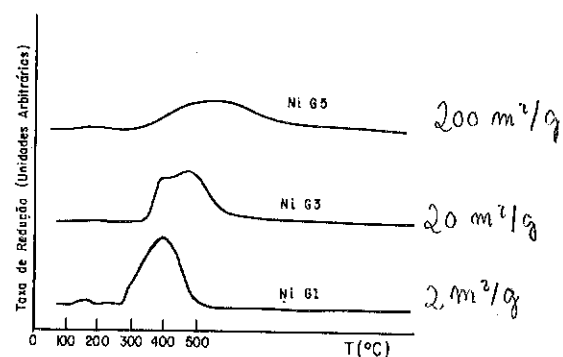


Figura 1 - Influência do suporte no perfil de redução dos catalisadores. Há portanto, um decréscimo do grau de redução com o aumento da área do suporte, e um valor intermediário ótimo de área metálica e de dispersão (Tabela II).

A área metálica passa por um máximo e decresce para suportes de alta área onde é determinante a maior interação Ni-SiO₂. O decréscimo acentuado do grau de redução para o catalisador Ni-G₅ se deve às características singulares do suporte que permitem maior interação em toda superfície.

Tabela II - Comportamento de redução dos catalisadores Ni/SiO₂

CATALISADOR	T P R		
	α	D	S _{Ni} (m ² /g/Ni)
Ni-G ₁	100	3,5	22,0
Ni-G ₃	84,0	6,0	32,5
Ni-G ₅	53,0	6,0	23,0

As altas dosagens de níquel, baixas áreas do suporte e o uso da precipitação modificam nossos experimentos em relação aos de Mille (9). Nas mesmas condições observam-se maiores interações com o suporte, formação de si-

licatos e uma menor definição nos perfis de redução devido às altas dosagens de níquel, o que nos permite estudar a influência da formação de silicatos nas propriedades dos catalisadores.

As análises de raio X foram realizadas para os suportes tal qual, para os suportes calcinados a 500°C/5h, para os diferentes precursores (NiO/SiO₂) e para os catalisadores (Ni/SiO₂).

A baixa cristalinidade dos precursores, indicou a deposição de pequenos catalitos de NiO sobre a superfície (40 Å), determinantes para obtenção de catalisadores com alta área e boa dispersão (Tabela III).

Tabela III - Tamanho médio dos cristalitos (\bar{d}) calculados a partir dos difratogramas

CATALISADOR	SUPORTE	\bar{d} (Å)			
		\bar{d} (Suporte)	\bar{d} (Sup. 500°C)	\bar{d} (Prec.)	\bar{d} (cat)
Ni-G ₁	535	169	212	33	128
Ni-G ₃	FC	Amorfo*	Amorfo*	33	102
Ni-G ₅	Aerosil	Amorfo*	Amorfo*	<30	36

* Foi determinada a existência de uma pequena fração cristalina na sílica indicando cristalitos de tamanho <30 Å

Os dados obtidos pelo raio X são compatíveis com os de TPR; catalisadores com fraca e média interação com o suporte (Ni-G₁ e Ni-G₃) apresentam menor estabilidade térmica que o catalisador Ni-G₅ (maior interação níquel-sílica).

Através destas análises observou-se, sistematicamente, a diminuição de cristalinidade do suporte no precursor (NiO/SiO₂), o aumento da sua cristalinidade após a etapa de redução e a formação de silicato de níquel (Ni₃(OH)₃ Si₂O₅(OH)). A identificação destas modificações não nos permite uma correlação direta dos dados de TPR com atividade catalítica, sem antes confirmar a ocorrência de alterações semelhantes para estas condições de redução.

A ausência do pico NiO(111) em todos os catalisadores nos permite assegurar uma redução quase completa nas condições usadas no reator.

- Influência da temperatura de precipitação e do tempo de digestão - diversos catalisadores foram preparados usando Celite FC e diferentes tempos de digestão e temperaturas de precipitação (Vide Tabela IV).

Nos catalisadores preparados a 70°C a digestão propiciou a diminuição da dispersão e da área metálica deslocando o pico de redução da tempera-

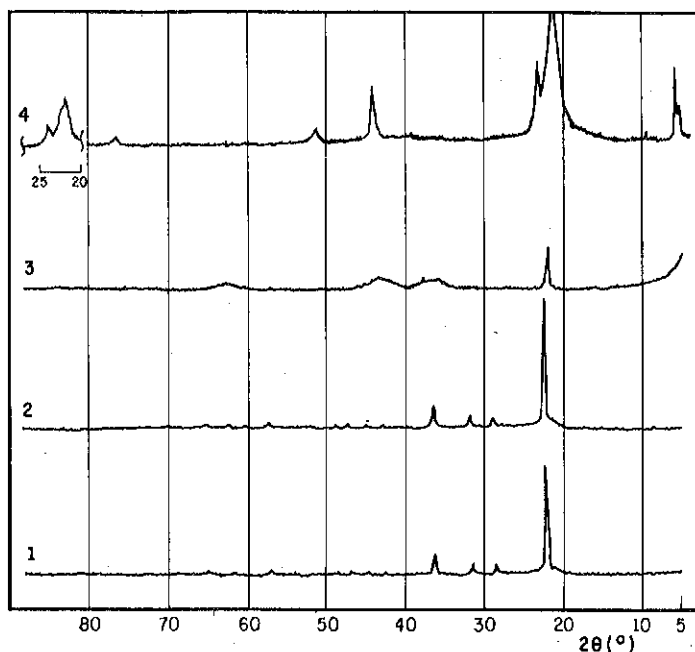


Figura 2 - Catalisador Ni-G₄ (535) - Análise de difração de raio X dos suporte (1), suporte calcinado (2), precursor (3) e catalisador (4)

Tabela 4 - Influência da temperatura e do tempo de digestão

CATALISADOR	% Ni	TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO (°C)	TEMPO DE DIGESTÃO (h)	T P R		
				α	D	S Ni (m ² /gNi)
Ni-G ₆ -0	51,6		0,0	84,0	7,5	34,0
Ni-G ₆ -1,5	51,5	70	5,0	96,5	6,5	42,0
Ni-G ₆ -5	51,6		10,0	94,0	4,0	26,5
Ni-G ₁₄ -0	54,2		0,0	85,5	2,0	11,0
Ni-G ₁₄ -1,5	53,2	90	1,5	77,0	4,5	24,5
Ni-G ₁₄ -5,0	51,2		5,0	60,0	7,5	30,0

turas menores (Figura 3). A 90°C ocorreu o processo inverso; a digestão favorece a dispersão e o crescimento da área metálica dificultando a redução (Figura 4). Uma digestão de cinco horas elevou a área metálica de 11,0 para 30,0 m²/g Ni.

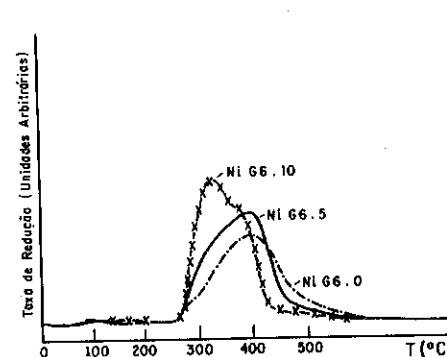


Figura 3 - Influência do tempo de digestão (70°C)

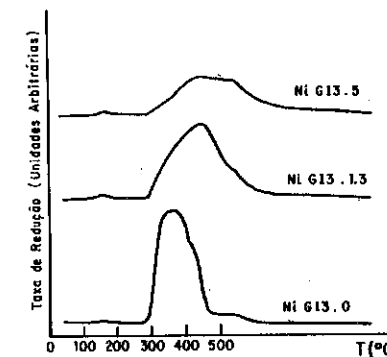


Figura 4 - Influência do tempo de digestão (90°C)

A 90°C é maior a formação de silicatos, registrada pelo decréscimo do teor de níquel das amostras abertas com HNO₃, que podem ter papel determinante no crescimento da área metálica.

- Atividade catalítica - os valores de eficiência catalítica foram relacionados com os valores de área metálica obtidos a partir dos dados de raio X, usando-se para cálculo o modelo de Coenen (3), apropriado para estes tipos de catalisadores (Tabela V).

Tabela V - Relação entre atividade catalítica e área metálica

CATALISADOR	S Ni (m ² /g Ni)	EI _i (%)	E EI _i % g Ni/m ²
Ni-G ₁	33	50	1,5
Ni-G ₃	42	82	2,0
Ni-G ₅	119	63	0,5

A falta de relação entre atividade catalítica e área metálica, já descrita na literatura (3,4) é, normalmente, atribuída a problemas de difusão.

O valor máximo de eficiência catalítica, para o catalisador Ni-G₃ nos permite sugerir que não somente os problemas de difusão, mas também o tipo de níquel ou sua acessibilidade podem ser determinantes na atividade catalítica. O TPR indica que, provavelmente, é o níquel com menores interações o responsável pela maior atividade catalítica; aquele que se caracteriza por uma redutibilidade intermediária; nem fácil (níquel mássico), nem difícil (silicato de níquel).

4. CONCLUSÕES

O estudo realizado demonstrou que as técnicas de raio X e TPR podem ser úteis na sistematização das preparações; o TPR permite o controle da preparação do precursor enquanto o raio X acompanha a etapa de redução. Conclui-se que a natureza do suporte e as condições de precipitação são determinantes para obtenção de catalisadores onde o níquel apresenta diferentes graus de redutibilidade. Para os catalisadores preparados não existe uma relação direta entre área metálica e atividade catalítica. Sugere-se, que além dos problemas de textura, o níquel de redutibilidade média no TPR é determinante para atividade catalítica, sendo o controle para sua obtenção, feito através do método de preparação. Para catalisadores preparados com Celite FC, à temperaturas de 70°C, observa-se a diminuição da espécie desejada com o aumento do tempo de digestão, enquanto que à 90°C verifica-se o processo inverso; a digestão beneficia a formação de silicatos de níquel, diminuindo a quantidade de níquel com redutibilidade média.

5. AGRADECIMENTO

Agradecemos à Degussa pela doação da amostra de Aerosil 200.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) DE LANGE, J.J. e VISSER, C.H., Ingenieur 58, 24, 1946.
- (2) SCHUIT, G.C.A. e VAN REIJEN, L.L., Adv. Catalysis,
- (3) COENEN, J.W.E. e LINSEN, B.G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, (Linsen, Fortuin, Okkerse and Steggerda, eds). Academic Press, London, 1970, p. 471.
- (4) OUDEJANS, J.C., Proc. 2nd Conf. on Industrial Catalysis, M.F. Portela Ed., Lisboa, 1988, p. 135.
- (5) COENEN, J.W.E., Preparation of Catalysts II (B. Delmon, P. Grange e P.A. Jacobs), Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 89.
- (6) HAULT, E.D. e DEMOULIN, A. - J.A.O.C.S., 61, 195, 1984.

- (7) MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M.; LOVELL, A. e WEBB, M. - J. Catal., 114, 217, 1988.
- (8) DAFLER, J.R., J.A.O.C.S., 54, 17, 1977.
- (9) MORIKAWA, R., SHIRASAKI, T., OKADA, M., Adv. Catalysis, 20, 97, 1970.
- (10) HERMANS, L.A.M., GEUS, J.W., Preparation of Catalysts #, (B. Delmon, Grange, D.; Jacobs, D.A. e Poncelet, G., Eds., Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 113.
- (11) MONTES, M., Ch. PENNEMAN DE BOSSCHEYDE, HODNETT, B.K., DELANNAY, F., GRANGE, P. e DELMON, B., Appl. Catalysis, 12, 809, 1984.

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO CICLOHEXIL-
HIDROPERÓXIDO

- . Willibaldo Anéas Franco Jr.¹
- . Aldebaran Lourenço do Prado Jr.²
- . Ulf Friedrich Schuchardt³

RESUMO

Foi estudada a decomposição do ciclohexil-hidroperóxido em solução de cicloexano à pressão atmosférica e 80 °C na presença de 40 sistemas catalíticos. Somente os compostos de crômio(III), manganês(II) e cobalto(II) mostraram atividade catalítica para esta reação. Para que haja atividade catalítica é necessário que os complexos ou os sais dos metais em estudo sejam solúveis no cicloexano, tenham sítios de coordenação vazios e/ou acessíveis e tenham possibilidade de variar seu número de coordenação em uma unidade.

ABSTRACT

The decomposition of cyclohexylhydroperoxide was studied in cyclohexane solution at atmospheric pressure and 80 °C in the presence of forty different catalytic systems. Only chromium(III), manganese(II) and cobalt(II) compounds showed catalytic activity in this reaction. In order to show catalytic activity, the metallic compounds or salts must be soluble in cyclohexane, must have vacant or accessible coordination sites and should easily change their oxidation numbers by plus or minus one.

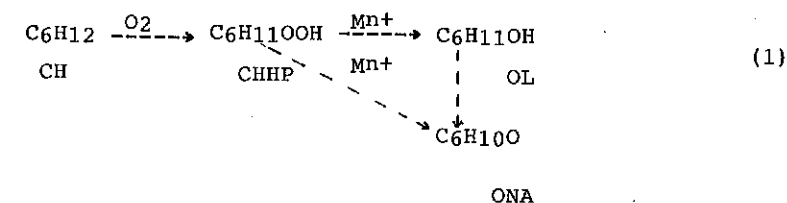
1. INTRODUÇÃO

A oxidação de hidrocarbonetos saturados em fase líquida é uma das rotas para a obtenção de álcoois e cetonas os quais são de grande interesse para a indústria petroquímica. Este processo é caracterizado pela formação de hidroperóxidos como primeiro intermediário da reação (1). No caso particular da oxidação do ciclohexano (CH) em fase líquida, o ciclohexil-hidroperóxido (CHHP) é formado. Este se decompõe na presença de metais de transição, gerando cicloexanol (OL) e cicloexanona (ONA) como mostrado na equação 1 (1).

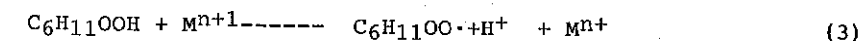
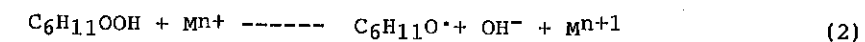
¹ Mestrando em Química, Químico da NITROCARBONO S.A., Pólo Petroquímico de Camaçari, Ba.

² Aluno de Graduação em Química do INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, SP.

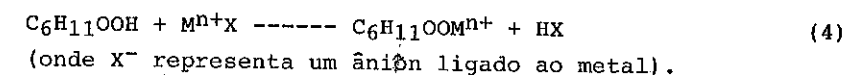
³ Doutor em Química, Professor Titular do INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, SP.



O estudo da decomposição do CHHP é importante pois fornece um modelo para uma investigação quantitativa e qualitativa da influência da estrutura do catalisador na velocidade e mecanismo da reação (2). O mecanismo modernamente aceito para a ação catalítica dos metais de transição na decomposição dos hidroperóxidos foi proposto por Haber e Weiss (3) e é baseado nas características oxidante e redutora do CHHP. Este mecanismo propõe uma decomposição do tipo radicalar, como mostrado nas equações 2 e 3.

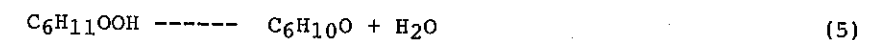


A decomposição do CHHP se dá pela formação de um peróxido metálico (4) como mostrado pela equação 4, que se decompõe formando um radical alcóxido e um radical peróxido, conforme as equações 2 e 3.



O radical alcóxido obtido em (2) gera cicloexanol por sua reação com o cicloexano, mas pode gerar também ácidos e álcoois de peso molecular mais baixo pela ruptura do sistema anelar.

O CHHP pode também ser decomposto por um mecanismo do tipo molecular (sem a formação de radicais livres). A contribuição do mecanismo molecular na decomposição do hidroperóxido vai depender de sua natureza e do catalisador utilizado (2). Este tipo de mecanismo, representado pela equação (5), é observado para metais dos grupos V e VI.



2. EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO DO CHHP

O CHHP foi preparado segundo o método descrito por Franco e Schuchardt (5), pela oxidação de 300 ml de cicloexano (99,8%) com oxigênio diluído em argônio 3:1 (v/v) a uma pressão total de 40 bar em uma autoclave de aço inox de 500 ml a 160 °C durante 20 minutos. Os produtos da reação foram lavados

com 70 ml de bicarbonato de sódio a 10%, para se remover os ácidos formados, e o CHHP precipitado na forma de seu sal de sódio (CHHP-Na) por adição lenta de 100 ml de hidróxido de sódio a 40% em banho de gelo. O rendimento obtido de CHHP-Na foi de 11 g. O CHHP-Na pode ser estocado em geladeira sem decomposição. Para a regeneração do CHHP foi feita uma suspensão de 8 g de CHHP-Na em 15 ml de éter, resfriada em banho de gelo, à qual foi adicionado HCl 6M até total dissolução do sal (6,7). Após a separação das fases, a fração orgânica foi recolhida, o éter evaporado a vácuo e o óleo obtido destilado.

2. DECOMPOSIÇÃO DO CHHP

No estudo da decomposição, 4g (34,5 mmol) de CHHP foram diluídos com 125 ml de cicloexano (4% m/m) em um balão de duas bocas de 250 ml equipado com um condensador de refluxo. Nesta solução foi adicionado 0,86 mmol de catalisador (relação molar CHHP/cat. 40:1) a frio sob agitação magnética e a mistura imediatamente aquecida a 80 °C com banho de óleo pré-aquecido. A decomposição foi acompanhada pela evolução de oxigênio, avaliando assim a velocidade da reação. O tempo total foi de três horas em todas as reações para garantir a completa decomposição do CHHP. Após a reação, 0,2 µl da mistura reacional foi injetado em um cromatógrafo a gás, equipado com uma coluna de 1,5 m de 3% de Carbowax 20M em Chromosorb WAN-DSM 80/100 mesh, acoplada a um detector por ionização em chama, para se determinar a relação OL:ONA obtida na decomposição.

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos para os laureatos, octoatos e acetilacetatos da primeira série dos metais de transição são mostrados na Tabela I.

Tabela I. Atividade catalítica dos íons de metais de transição na decomposição do CHHP a 80 °C e 1 atm.

Ion metálico	Octoato		Laureato		Acetilacetato	
	t(min)	OL:ONA	t(min)	OL:ONA	t(min)	OL:ONA
Crômio ³⁺	2-4	1,0:3,0	2-4	1,0:3,0	*	*
Manganês ²⁺	15	2,5:1,0	15	2,3:1,0	*	*
Ferro ³⁺	*	*	*	*	*	*
Cobalto ²⁺	1-2	3,0:1,0	1-2	3,1:1,0	1-2	2,1:1,0
Níquel ²⁺	*	*	*	*	*	*

* Não foi observada atividade catalítica a 80 °C.

Os outros sistemas testados não apresentaram atividade catalítica na temperatura estudada:

- i). Os laureatos, octoatos e cloretos de cobalto(II) e crômio(III) em presença de dibenzo-18-coroa-6 ou cloreto de trietilbenzilamônio (TEBA);
- ii). Os laureatos e octoatos de cobre(I) e cobre(II),
- iii). Os acetatos de crômio(III), cobalto(II), cobre(II), paládio(II), chumbo(II), mercúrio(II) e ródio(II);
- iv). As bases hidróxido de sódio/TEBA e piridina em ausência de metais;
- v). Os complexos carbonílicos do tipo hexacarbonilmolibdênio e dicloreto de tetracarbonildiródio;
- vi). O ácido bórico, bromo elementar, brometo de potássio e dióxido de chumbo.

4. DISCUSSÃO

Pelo mecanismo de Haber-Weiss (3), a estequiometria da decomposição do CHHP gera dois mol de OL para um mol de ONA. Por este mecanismo, o metal na sua forma reduzida, origina o radical alcóxido que pode sofrer isomerização, gerando os ácidos carboxílicos (subprodutos da reação), ou pode reagir com um cicloexano, formando uma molécula de OL e um radical de cicloexila (propagador da reação). Quando decomparamos o CHHP na presença de octoato de cobalto(II) em alta concentração, obtemos uma relação OL:ONA de 3:1. Isto se deve a grande quantidade de catalisador em sua forma reduzida que inicia a decomposição do CHHP, favorecendo assim a formação do cicloexanol e confirmando o mecanismo proposto por Haber-Weiss. Quando decomparamos o CHHP na presença do acetilacetato de cobalto(II) obtemos uma relação OL:ONA de 2:1 de acordo com o mecanismo proposto. A diferença encontrada entre o octoato e o acetilacetato de cobalto(II) na relação OL:ONA pode ser atribuída a diferença de estrutura existente entre os catalisadores. No octoato de cobalto(II), um octoato está ligado a dois átomos de cobalto formando uma estrutura dimérica. Devido ao movimento de rotação da cadeia carbônica, um dos sítios de coordenação pode estar bloqueado. No acetilacetato de cobalto(II) temos uma estrutura quadrado planar rígida, onde os dois sítios de coordenação do cobalto estão totalmente desimpedidos para a coordenação com o CHHP. Outra razão para esta diferença na relação OL:ONA pode ser atribuída ao fato de que o mecanismo de Haber-Weiss é estabelecido para o estado estacionário, havendo neste ponto uma distribuição equimolar entre os estados de oxidação do metal. Sendo assim, o acetilacetato de cobalto(II) atinge o estado estacionário em um intervalo de tempo menor que o octoato de cobalto(II). Quando fazemos a decomposição do CHHP em presença de sais de cobalto(II) (octoato, laureato e cloreto) com dibenzo-18-coroa-6, o metal não mais apresenta atividade catalítica, pois o éter

coroa bloqueia todos os sítios de coordenação tornando-os inacessíveis ao hidroperóxido, demonstrando assim que, para que haja a decomposição catalítica do CHHP, deve haver a coordenação deste ao metal.

Na decomposição do CHHP com octoato de crômio(III), obtemos uma relação OL:ONA de 1:3. Esta relação de produtos não pode ser explicada pelo mecanismo proposto por Haber-Weiss. O CHHP em presença de sais de crômio(III) deve se decompor preferencialmente por um mecanismo do tipo molecular, isto é, pela desidratação do CHHP gerando ONA e água (equação 5). Quando usamos o acetilacetato de crômio(III) para decompor o CHHP, não observamos atividade catalítica deste complexo devido a dois fatores: a baixa solubilidade deste no cicloexano e a não existência de sítios de coordenação vazios no complexo. Quando usamos o dibenzo-18-coroa-6 e TEBA em presença de octoato de crômio(III), observamos o mesmo efeito constatado para os catalisadores de cobalto(II).

Laureato e octoato de manganês(II) apresentam uma velocidade de decomposição mais baixa que os sais de cobalto(II) e de crômio(III), fornecendo uma relação OL:ONA de 2,5:1, próxima a relação estequiométrica estabelecida pelo mecanismo de Haber-Weiss (3). Já acetilacetato de manganês(II) não confirmou sua atividade na decomposição do hidroperóxido na temperatura de trabalho (5) devido a problemas de solubilidade no cicloexano.

Os laureatos e octoatos de ferro(II) e níquel(II) não apresentaram atividade catalítica na temperatura de trabalho. É sabido que sais de ferro e níquel catalisam a reação de oxidação do cicloexano a uma temperatura de 150 °C e 8 bar de pressão (1). Nestas condições o catalisador de ferro necessita de um período de indução de 50 minutos e o de níquel de 70 minutos, enquanto que os de cobalto e crômio têm um período de indução de 20 minutos. Este comportamento confirma a baixa atividade catalítica do ferro e do níquel na decomposição do hidroperóxido.

Os compostos carbonílicos não apresentam atividade catalítica devido ao fato de a ligação metal-carbonil ser muito forte, assim como o cloro em ponte no dicloreto de tetracarbonildiródio. Na temperatura de trabalho não é possível dissociar um dos ligantes neste complexos para liberar um sítio de coordenação do metal, impossibilitando assim a decomposição do CHHP.

5. CONCLUSÕES

Para que tenhamos atividade catalítica na decomposição do CHHP deve haver a coordenação do hidroperóxido no íon metálico. Para tanto, os compostos de metais de transição devem ser solúveis no cicloexano, não devem ter

todos os sítios de coordenação ocupados pelos ligantes ou impedidos estericamente, e o metal deve apresentar um potencial de óxido-redução adequado a 80 °C.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela NITROCARBONO S.A.

Os autores agradecem ao FINEP/MCT pelo apoio financeiro e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BEREZIN, I.V., DENISOV, E.T. & EMANUEL, N.M. The Oxidation of Cyclohexane. New York, Pergamon Press, 1966, p. 294.
- (2) SKIBIDA, P. Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Organic Hydroperoxides in the Presence of Transition Metal Compounds. Russ.Chem. Rev. 44: 789-800, 1975.
- (3) HABER, F. & WEISS, J. The Catalysis of Hydrogen Peroxide. Naturwissenschaften 20: 948-950, 1932.
- (4) TOLMAN, C.A. et alii. Catalytic Conversion of Cyclohexylhydroperoxide to Cyclohexanone and Cyclohexanol. Mol. Catal. 48 (1): 129-148, 1988.
- (5) FRANCO Jr., W.A. & SCHUCHARDT, U.F. Estudo da Decomposição do Cicloexil-Hidroperóxido (CHHP) Catalisada por Sais de Metais de Transição. In: Proceedings VI Simpósio Ibero-Americano de Catalisado, Guanajuato, México, 1988, pag. 1501-1502.
- (6) FARKAS, A. & PASSAGLIA, E. The Decomposition of Cyclohexyl Hydroperoxide and the Peroxide-catalyzed Polymerization of Styrene. J. Amer. Chem. Soc. 72: 3333-3337, 1950.
- (7) WALLING, C. & BUCKLER, S.A. The Reaction of Oxygen with Organometallic Compounds. A New Synthesis of Hydroperoxides. J. Amer. Chem. Soc. 77: 6032-6038, 1955.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE
POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS ATRAVÉS DE CATALISADORES TIPO ZIEGLER-NATTA
SUPPORTADOS EM SÍLICA I.

- . Thais S. Costa¹
- . Fernanda M.B. Coutinho²
- . Ilton P. Azevedo³
- . Romeu A. Pereira⁴
- . Ademarlaudo Barbosa⁵

RESUMO

Neste trabalho foram preparados catalisadores à base de $TiCl_4$ e alquil alumínio (triethyl alumínio - TEA e cloreto de dietil alumínio - DEAC) suportados em um sílica especial tipo EP-17 da Crossfield Catalysts, cuja estrutura esponjosa apresenta um área superficial bastante elevada ($320m^2/g$) o que a torna ideal como suporte. Foi feito um estudo do tratamento térmico da sílica com o objetivo de verificar a temperatura de eliminação de hidroxilas geminais, vicinais e isoladas. Estudos de raios-x parecem indicar que as melhores temperaturas para o tratamento térmico são $275 \pm 25^\circ C$ e $450 \pm 25^\circ C$. Com estes catalisadores foi polimerizado propileno chegando-se a uma atividade de 323gPP/gTi.h e com 25,7% de polímero atático.

ABSTRACT

Silica supported catalysts based on titanium tetrachloride and aluminum alkyls (triethylaluminum - TEA and diethylaluminum chloride - DEAC) were prepared with a special EP-17 silica-gel from Crossfield Catalysts, which sponge-like structure gives it a high surface area ($320m^2/g$) suitable for supports manufacture. It has been done a study of the effect of the thermic treatment of the support on the elimination of geminal, vicinal and isolated hydroxyl groups. X-ray diffraction patterns seems to indicate that the better temperatures are $275 \pm 25^\circ C$ and $450 \pm 25^\circ C$. Propylene has been polymerised with this catalysys yielding activities up to 323gPP/gTi.h and 25.7% of atactic polymer.

¹Engenheira Química, Realizando Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros - IMA/UFRJ

²Doutor em Ciência, Coordenadora de Pós-Graduação - IMA/UFRJ

³Aluno de Engenharia Química - EQ/UFRJ, Realizando trabalho de Iniciação Científica - IMA/UFRJ

⁴Mestre em Ciência - CBPF/CNPq

⁵Mestre em Ciência - CBPF/CNPq

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse industrial pelas α -olefinas está na obtenção de polímeros de excelentes propriedades químicas e de processamento a baixo custo. Estes polímeros de estrutura bastante organizada são obtidos através de catalisadores estereoespecíficos tipo Ziegler-Natta.

Os catalisadores Ziegler-Natta, largamente empregados na polimerização de α -olefinas e dienos são sistemas resultantes da reação de um composto de metal de transição e um composto organo-metálico e podem ter sua atividades catalítica aumentada quando fixados em um suporte. A utilização de um suporte, em princípio, aumenta a atividade catalítica já que a exposição de um maior número de sítios ativos ao monômeros leva a um aumento da produção de polímero. Além disso, a utilização desses catalisadores mais ativos leva a processos de produção mais econômicos pois a etapa de retirada dos resíduos do catalisador do polímero produzido é eliminada.

A grande área superficial da sílica-gel torna-a adequada para uso como suporte de catalisadores tipo Ziegler-Natta, principalmente para a produção de polietileno de alta densidade.

Neste trabalho foram feitas medidas do índice de cristalinidade de sílicas tratadas a diferentes temperaturas com o objetivo de relacionar a saída de hidroxilas geminais, vicinais e isoladas do suporte com os diferentes tratamentos térmicos. Foi utilizado um método de índices de cristalinidade relativos obtidos através de difratogramas de raios-x. O aquecimento de sílica sob atmosfera inerte era gradual até a temperatura desejada, com a finalidade de evitar a sinterização que poderia provocar um decréscimo de área superficial. Foram preparados catalisadores utilizando suportes com diferentes tratamentos térmicos, dois tipos de compostos alquil alumínio (DEAC e TEA) e duas formas de impregnação do suporte com $TiCl_4$. O tempo de polimerização foi de 45min e a temperatura foi de $70^\circ C$ sob pressão de propileno de $2kgf/cm^2$. Os catalisadores foram testados quanto à estereoespecificidade do polímero obtido e à atividade catalítica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produtos Químicos

SÍLICA-GEL, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.; Crossfield Catalysts; EP-17; volume de poro 1,75 ml/g; área superficial $320 m^2/g$; tamanho médio de partícula 40μ . TRIETIL ALUMÍNIO, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.; usado como recebido. CLORETO DE DIETIL ALUMÍNIO, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.;

usado como recebido. TETRACLORETO DE TITÂNIO, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.; grau de pureza: comercial; destilado a 135°C. ISO-OCTANO, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.; grau de pureza: PA; seco com peneira molecular 13X; PROPILENO, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.; seco em peneira molecular 3A°. SOLUÇÃO PADRÃO DE TITÂNIO, procedência: cedido por cortesia da Polibrasil S.A.; Sigma Chemical Company. ÁLCOOL ISOPROPÍLICO, procedência: Pro Analysis Indústria Química Ltda.; grau de pureza: PA; usado como recebido. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, procedência: Pro Analysis Indústria Química Ltda.; grau de pureza: PA; usado como recebido. ÁCIDO SULFÚRICO, procedência: Reagen Quimibrás Indústria Química S.A.; grau de pureza: PA; usado como recebido.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação do suporte

Uma quantidade determinada de sílica foi aquecida sob atmosfera de nitrogênio, gradualmente (1) até a temperatura desejada, onde permaneceu durante 5 horas.

2.2.1.1. Caracterização do suporte

O suporte foi caracterizado por difração de raios-X. Os difratogramas foram feitos desde 12° até 37° em 2θ com passo de 0,2° (aparelho TUR DRESDEN, 40Kv e 30 ma). As amostras de sílica-gel foram manipuladas em atmosfera inerte em "glove-bag". Os dados dos difratogramas foram corrigidos por dois programas de computador para eliminação de erros de absorção, polarização e da geometria do equipamento e da interferência do mylar que recobria a amostra. O padrão cristalino utilizado ao qual foi atribuído índice de cristalinidade 1 foi a sílica-gel tratada a 850 ± 25°C. O padrão amorfo ao qual foi atribuído o índice de cristalinidade zero foi a sílica-gel sem tratamento térmico. O índice de cristalinidade relativo (2) foi obtido através de expressão 1:

$$\mu_c = \frac{\text{Área sob o pico (medida)} - \text{Área do padrão amorfo}}{\text{Área do padrão cristalino} - \text{Área do padrão amorfo}} \quad (1)$$

2.2.2. Preparação dos catalisadores

Dois procedimentos foram utilizados na preparação dos catalisadores:
 1 - Reação da sílica-gel com TiCl₄ puro (15 mlTiCl₄/g sílica) a 60°C durante 4 horas com agitação magnética seguida de lavagem com iso-octano a 60°C e secagem a 140°C durante 1 hora.

2 - Reação da sílica-gel com solução 2,80M de TiCl₄ em iso-octano sob re fluxo durante 4 horas, com agitação magnética, seguida de lavagem com iso-octano a 60°C e secagem a 140°C durante 1 hora. O catalisadores suportados foram então tratados com solução 0,50M de DEAC em iso-octano a 65°C por 1 hora sob agitação magnética. Em seguida, os catalisadores assim preparados, foram lavados com iso-octano a 60°C e em seguida foram secos a 65°C por 3 horas.

O teor de titânio dos catalisadores foi determinado através de colorimetria no espectrofotômetro digital CELM E 2050.

2.2.3. Polimerização

As polimerizações foram realizadas em reator de aço de 5l de capacidade a 70°C, sob pressão de propileno de 2Kgf/cm² durante 45 minutos.

2.2.3.1. Determinação do teor de atático do polímero

O teor de polímero atático foi determinado por extração com xileno do polímero precipitado e por evaporação do solvente.

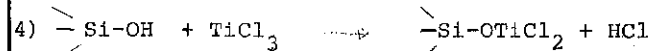
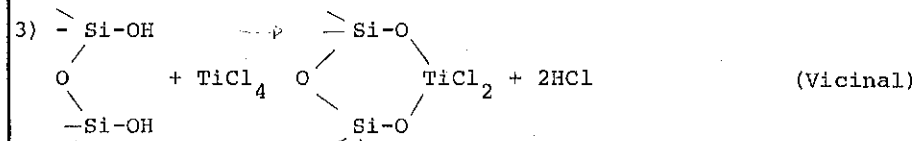
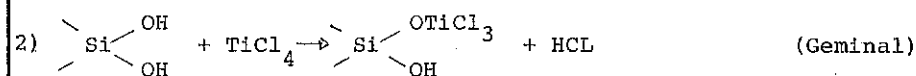
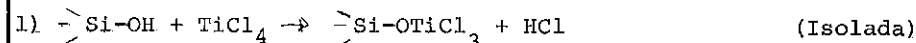
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a variação do índice de cristalinidade versus temperatura de tratamento da sílica. O índice de cristalinidade (μ_c) aumenta inicialmente, provavelmente, devido à eliminação de água (3) que promove um melhor empacotamento (150°C). A seguir μ_c cai devido à energia adicional que desestabiliza a estrutura e a 275 ± 25°C atinge um mínimo onde provavelmente saem as hidroxilas geminais, de maior impedimento estérico. Em seguida, μ_c aumenta até 450 ± 25°C onde provavelmente saem as hidroxilas vicinais, restando então as hidroxilas isoladas. Teoricamente, o padrão cristalino não possui mais hidroxilas para a ancoragem do titânio (4).

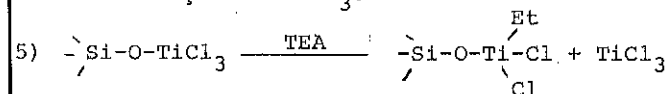
TABELA I

Índice de cristalinidade (μ _c)	Temperatura (°C)
0	25
0,4949	150
0,3960	200
0,2390	275
0,2950	360
0,3844	375
0,5367	450
0,4571	500
0,5500	550
1,00	850

São propostas na literatura (5 a 7) várias reações possíveis para a impregnação do suporte:



A reação 5 mostra a quebra do complexo de superfície, "in situ", que leva à formação de TiCl_3 .



Quanto maior a razão Al/Ti na polimerização em que se usa TEA como co-catalisador, maior é a formação do TiCl_3 .

Segundo alguns autores, os melhores sítios ativos são conseguidos quando a sílica contém apenas hidroxilas isoladas, após tratamento térmico a 450°C. Outros autores, no entanto, enfatizam que as espécies ativas na polimerização de propileno são formadas pelo produto da reação 4 que pode ser obtido através da reação de DEAC com >Si-O-TiCl_3 e assim, o co-catalisador pode ser dispensado na polimerização. A função do co-catalisador na polimerização seria de extrair ligantes cloro da superfície do TiCl_3 de maneira a promover a coordenação de propileno com as espécies Ti^{+3} . O produto da reação 1 que possui espécies Ti^{+4} seria ativo somente na polimerização com o co-catalisador já que somente espécies Ti^{+3} são ativas na polimerização de propileno.

A Tabela II mostra os resultados de polimerizações de propileno nas condições mencionadas. Embora o TEA tenha produzido sistemas mais ativos, para o mesmo catalisador, o DEAC produziu sistemas mais estereoespecíficos, pois sendo um redutor mais fraco, o TiCl_3 resultante da reação 5 provavelmente não estereosseletivo, não é formado

4. CONCLUSÃO

Os resultados dos índices de cristalinidade sugerem que $275 \pm 25^\circ\text{C}$ e $450 \pm 25^\circ\text{C}$ são as temperaturas onde as hidroxilas geminais e vicinais foram respectivamente eliminadas da sílica e portanto, após a reação do suporte ativado com o TiCl_4 , seria de se esperar que catalisadores mais ativos fossem conseguidos nestas temperaturas. No entanto, os resultados das polimerizações não foram sensíveis o suficiente para mostrar este comportamento pois o sistema catalítico parece estar sofrendo desativação parcial. As possíveis causas da desativação do catalisador estão sendo agora investigadas.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) RALPH, K & Ilek, K. *The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, New York, A. Wiley & Sons, 1979, p.622-40.
- (2) STATION, W.O. An X-Ray Crystallinity Index Method With Application to Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, **7**, 803-15, 1963.
- (3) FRIPLAT, J.J. & Uytterhoeven J. Hydroxyl Content in Silica Gel "Aerosil" *Journal of Physical Chemistry* **66**, 800-05, 1962.
- (4) GLÜCKNER, G. *Polymer Characterization by liquid chromatography*, Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1986, Vol 34, p.181-206.
- (5) ESCALONA, Antonio Munõz. Metal Chloride Modification of $\text{TiCl}_4/\text{SiO}_2$ Supported Ziegler Catalysts for Ethylene Polymerization. In: *Transition Metal Catalyzed Polymerization - Alkenes and Dienes - Part A* - Harwood Academic Publishers, 1983, New York, p. 323-40.
- (6) SOGA, K., Izumi K et alii. Polymerization of Propylene with $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ or SiO_2 - Supported Titanium Tetrachloride Catalyst. *Makromol. Chem.*, **181**, 657-69, 1980.
- (7) SOGA, K. Sano T. et alii. Polymerization of Propylene over Metal Oxides Supported TiCl_3 Catalysts, *Polymer Bulletin*, **2**, 817-22, 1980.
- (8) Escalona, A. & Villalba, J. Polymerization of propylene by the Ziegler-Natta catalysts systems $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and supported $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ *Polymer*, **18**, 179-84, 1977.

Este trabalho conta com o apoio financeiro de CAPES, CNPq, CEPG/UFRJ, FAPERJ e Polibrasil S.A.

TABELA II

Temperatura do tratamento do suporte (°C)	Concentração do DEAC na síntese do catalisador (M)	Atividade catalítica (gPP/gTi.h)	Teor de atático (%)		Razão (Al/Ti)	Tipo de alquil alumínio na polimerização
			pó	Total		
400	-	74,7 (a)	-	32,8	10,3	DEAC (b)
350	-	113,5			11,3	DEAC (b)
400	-	71,3 (a)	-	-	11,0	
350	-	166,9 (a)	-	-	10,0	DEAC
400	0,49	322,0 (a)	25,7	5,1	10,2	TEA
400	0,49	288,8 (a)	60,3	3,57	-	-
350	0,48	61,5 (c)	29,1	2,82	-	-
300	0,52	75,3 (d)	59,0	2,35	20,3	DEAC
300	0,52	186,5 (d)	77,2	2,34	29,8	DEAC
300	-	140,8 (d)	46,1	4,12	10,1	DEAC
350	0,48	115,7 (c)		5,49	9,8	TEA
350	0,48	65,1 (c)	43,1	3,26	11,5	DEAC
400	0,49	218,0 (a)	40,9	1,60	19,6	DEAC

(a) O suporte foi impregnado com $TiCl_4$ puro.

(b) Tempo de polimerização: 2 h.

(c) O suporte foi impregnado com solução 2,77M de $TiCl_4$ em iso-octano.

(d) O suporte foi impregnado com solução 2,79M de $TiCl_4$ em iso-octano.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

SÍNTESE DE TERPOLÍMEROS EPDM VIA CATALISADORES ZIEGLER-NATTA HOMOGÊNEOS I

- . Carlos Mauricio R. de Sant'Anna ¹
- . Juan Raul Quijada Abarca ²
- . Roberto S. Hattori ³

RESUMO

São apresentados os resultados da influência da natureza do termonômero e do seu procedimento de adição na síntese de terpolímeros tipo EPDM (etileno-propileno-dieno). O sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta utilizado foi baseado em $VOCl_3$ e $Al_2Et_3Cl_3$. Dois termonômeros foram utilizados, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e dicitlopentadieno (DCP). Para este último, foram experimentadas a adição inicial única e a adição em parcelas durante a polimerização. Pela combinação dos resultados de rendimento, concentração de insaturação e insaturação total em função do tempo de reação, é apresentada uma explicação sugestiva da interação entre sítios catalíticos e termonômero.

ABSTRACT

The results of the influence of the nature of termonomer and of its feeding technique on the terpolymers EPDM (ethylene-propylene-diene) synthesis are presented. The Ziegler-Natta catalytic system was based on $VOCl_3$ and $Al_2Et_3Cl_3$. Two termonomers were used, 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) and dicyclopentadiene (DCP). DCP was added to the polymerization system in two ways: single initial addition and step addition. From the results of terpolymer yield, concentration of insaturation and overall insaturation as functions of time, a tentative explanation of the catalytic sites-termonomer interaction is presented.

1. INTRODUÇÃO

A descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta permitiu a síntese fácil de polímeros de α -olefinas, como o etileno e o propileno. Desde cedo, percebeu-se que a principal qualidade destes catalisadores não estava na relativa facilidade do processo, mas no controle da estrutura intrínseca dos materiais obtidos, estrutura esta que se reflete nas suas propriedades finais. Por exemplo, polietileno com cadeias altamente li-

¹ Químico Industrial, realizando tese de mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros - IMA/UFRJ

² PhD, PPH-Companhia Industrial de Polipropileno

³ Físico, realizando tese de mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros - IMA/UFRJ, Pirelli S/A

neares e polipropileno com cadeias isotáticas puderam ser assim sintetizadas, levando a materiais altamente cristalinos com excepcional comportamento físico.

No outro extremo estão os materiais amorfos, que encontram aplicação como elastômeros. Dentre estes, destacam-se os copolímeros de etileno e propileno, conhecidos pela sigla EPM. São obtidos com catalisadores Ziegler-Natta que levam à introdução aleatória das unidades de monômero; seria como substituir, de forma estatística, átomos de hidrogênio por grupos metila, quebrando-se a tendência das longas sequências de polietileno em se cristalizarem. Além da vantagem do baixo custo dos monômeros, estes elastômeros possuem excelentes propriedades mecânicas e elétricas e, graças à sua virtual ausência de insaturação, elevada resistência ao aquecimento, envelhecimento e ataque por substâncias químicas. No entanto, isto também torna difícil a vulcanização, sendo necessário para tal o uso de geradores de radicais livres, especialmente peróxidos.

Com o objetivo de se obter a fácil vulcanização destes elastômeros pelos sistemas convencionais baseados em enxofre, passou-se a introduzir quantidades controladas de insaturação nas cadeias poliméricas. Isto foi efetuado através da adição, como termonômeros, de dienos não-conjugados durante a polimerização; dienos conjugados introduziriam insaturações no esqueleto de etileno-propileno e as propriedades de resistência química seriam prejudicadas. Além disso, as insaturações devem apresentar reatividades bastante diferentes, de modo que somente uma participe de polimerização, permanecendo a outra para a etapa posterior de vulcanização. A esta nova classe de elastômeros deu-se o nome de EPDM.

Uma enorme quantidade de substâncias com as características acima foi testada (incluindo alguns trienos); todavia, três substâncias se destacaram pelo seu comportamento na terpolimerização e vulcanização e pronta disponibilidade, sendo hoje dominantes nos processos industriais de síntese de EPDM: triciclo (5.2.1.0^{2,6})-4,8-decadieno (diciclopentadieno, DCP), 2-etilideno-biciclo (2.2.1)-5-hepteno (etilideno-norborneno, EBN) e 1,4-hexadieno (1,4-HD).

Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta mais efetivos na síntese de elastômeros etileno e propileno são os homogêneos baseados em vanádio, solúveis em solventes comuns. Apesar da baixa estabilidade, estes sistemas são os que mais se aproximam do comportamento ideal de introdução aleatória das unidades de monômero. Sistemas catalíticos sólidos tendem a apresentar sítios ativos diferentes, o que leva a heterogeneidade composicional e muitas vezes induzem à formação de blocos cristalinos.

Um dos sistemas de vanádio de melhor desempenho é aquele composto por oxitricloreto de vanádio (VOCl_3) e sesquicloreto de etil-alumínio ($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$). Possui apenas um tipo de sítio ativo (1), produzindo elastômeros com uma distribuição bastante homogênea de composição e peso molecular; apresenta uma alta eficiência na incorporação de termonômeros de uso comum, como DCP e ENB (2); o sistema é pouco susceptível a interações prejudiciais com os termonômeros e o comportamento de terpolimerização quando comparado ao de copolimerização (taxa de reação, razão etileno/propileno nas cadeias poliméricas) não sofre alterações críticas (2).

Apesar da excepcional quantidade de dados experimentais, muito acerca do mecanismo catalítico Ziegler-Natta é apenas especulativo: isto por que essas polimerizações são de natureza complicada e muitas vezes pode se encontrar numa mesma experiência evidências que apóiam mecanismos diferentes (1). Cossee foi o primeiro a apresentar um mecanismo para a catálise Ziegler-Natta com um embasamento teórico na química quântica (3). Outros trabalhos se seguiram (inclusive cálculos *ab initio* (4)) levando a um refinamento da compreensão deste processo e alguns resultados, como por exemplo a demonstração da não-necessidade de um orbital vazio no complexo catalítico para a coordenação dos monômeros (4,5), sugerem que a intuição química deve ser usada com cautela na racionalização dos dados experimentais de um processo tão sutil quanto a polimerização Ziegler-Natta.

Estes trabalhos referem-se quase que exclusivamente a catalisadores de titânio; há, no entanto, uma referência (6) onde alguns cálculos preliminares indicam uma resposta para a baixa estabilidade e pouca atividade dos catalisadores de vanádio: comparado com um complexo semelhante de titânio, uma maior labilidade do grupamento alquila e uma interação mais fraca entre o metal de transição e a olefina. Estes fatores, embora sejam favoráveis na etapa de propagação, são limitantes da quantidade e estabilidade dos complexos ativos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Polimerização

Os monômeros gasosos etileno e propileno, Q.P., foram adquiridos da White Martins. Antes das polimerizações, cada gás foi passado em um conjunto de duas colunas de peneira molecular 4A; em seguida, os gases eram admitidos juntos em outra coluna de peneira molecular, que serve tanto para a purificação adicional quanto para homogeneizar a mistura gasosa.

Os termonômeros DCP, da Merck, e ENB, da Union Carbide, foram destilados a vácuo e armazenados em câmara seca em frascos protegidos da luz

e contendo peneira molecular.

O solvente n-hexano, da Ibrasol, foi purgado com N_2 seco e recirculado por um dia através de duas colunas de peneira molecular 4A.

O $VOCl_3$ e o $Al_2Et_3Cl_3$, fornecidos pela Stauffer, foram usados como soluções em n-hexano e armazenados em câmara seca em frascos protegidos da luz.

As polimerizações foram feitas em reatores de vidro, resfriados em banho termostático. Em todas as reações a concentração de vanádio foi igual a 0,003 M e a razão Al/V igual a 5; a pressão (manométrica) foi mantida em 10 cm Hg. Os monômeros gasosos foram alimentados continuamente e a razão das vazões foi mantida constante através de rotâmetros adequados. A quantidade total dos termonômeros usada foi de 7,5 mmols. No caso do DCP, dois procedimentos foram adotados para sua adição ao meio reacional: ou todo antes do início da reação ou em parcelas a cada intervalo de 5 minutos até o término da reação. Para o ENB apenas o procedimento de adição única foi usado.

As reações foram terminadas e as massas reacionais foram lavadas com solução de EtOH/ H_2O 3:2 para eliminação dos resíduos catalíticos. Os elastômeros foram estabilizados com antioxidante BHT e coagulados em EtOH. Em seguida, foram secos a vácuo, na temperatura ambiente, até peso constante.

Cada ponto dos gráficos de rendimento em função do tempo de reação corresponde a uma média de três polimerizações terminadas naquele determinado instante, mantendo-se as condições tão semelhantes quanto possível; os afastamentos em relação ao valor médio estiveram sempre abaixo do erro experimental das polimerizações.

2.2. Determinação de insaturação

O método clássico para determinação de insaturação em elastômeros baseia-se no uso do reagente cloreto de iodo, ICl (7). O procedimento é bastante trabalhoso e demorado, e Gardner e Ver Strate sugeriram um procedimento alternativo aplicado para EPDM (8). Trabalhando com um excesso de reagente de no mínimo 50% sobre a quantidade estimada de insaturação, é permitido um período de reação de apenas 60 segundos após a adição do ICl à solução do elastômero, evitando-se dessa forma as reações laterais (substituição e eliminação). Após esse tempo uma alíquota é retirada e o excesso de reagente é titulado, após reagir com KI e formar I_2 , com solução de $Na_2S_2O_3$. Para determinar a precisão do método, os autores prepararam uma série de terpolímeros com ENB radioativo e compararam os re-

sultados da titulação com ICl com os da contagem radioativa. A concordância foi ótima e mesmo com suspensões de amostras parcialmente gelificadas os resultados mostraram-se reprodutíveis.

Este último método foi escolhido para a determinação da insaturação neste trabalho. Em quase todos os casos as amostras não foram totalmente solúveis no solvente da reação (CCl_4) e formaram-se suspensões. As análises foram feitas em triplicata, não havendo qualquer alteração significativa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência da natureza do termonômero

Em condições comuns de terpolimerização, as espécies ativas de vanádio são continuamente destruídas durante a reação, rapidamente no início e mais lentamente a seguir. As curvas de rendimento em função do tempo de reação determinadas neste trabalho (fig. 1) mostram claramente esse comportamento, uma redução na taxa aparente de polimerização à medida que a reação progride; além disso, observou-se que as vazões dos monômeros etileno e propileno caem progressivamente durante as polimerizações, desde 800 até 80-40 ml/min para as reações de 30 minutos. Esse decaimento é quantitativo e qualitativo: a queda no consumo tornava-se maior com o avanço da reação no caso do propileno, sendo necessário um ajuste contínuo para se manter constante a razão dos monômeros gasosos. Isso indica que, com o decorrer do processo, os sítios catalíticos tornam-se mais seletivos, polimerizando preferencialmente o etileno.

A figura 1 mostra também que a natureza do termonômero influencia diretamente os complexos catalíticos. Trabalhos da literatura (2) afirmam que o ENB, ao contrário do DCP, apresenta interações mínimas com os centros catalíticos; de fato, convém destacar que em experiências preliminares feitas neste trabalho na copolimerização de etileno e propileno, o rendimento após 30 minutos de reação foi o mesmo encontrado para a terpolimerização com ENB.

Mas qual a natureza das interações entre complexos catalíticos e termonômeros? Encontra-se na literatura explicações relacionadas à possibilidade de coordenação do termonômero, como ligante bidentado, a uma posição dos complexos catalíticos com simetria octaédrica ou a uma coordenação simples mais estável comparada com a das monoolefinas (1), o que levaria a uma diminuição na taxa de polimerização. Os autores consideram inclusive a continuidade da polimerização nestas condições como uma evidência da presença de mais de um orbital vazio no com-

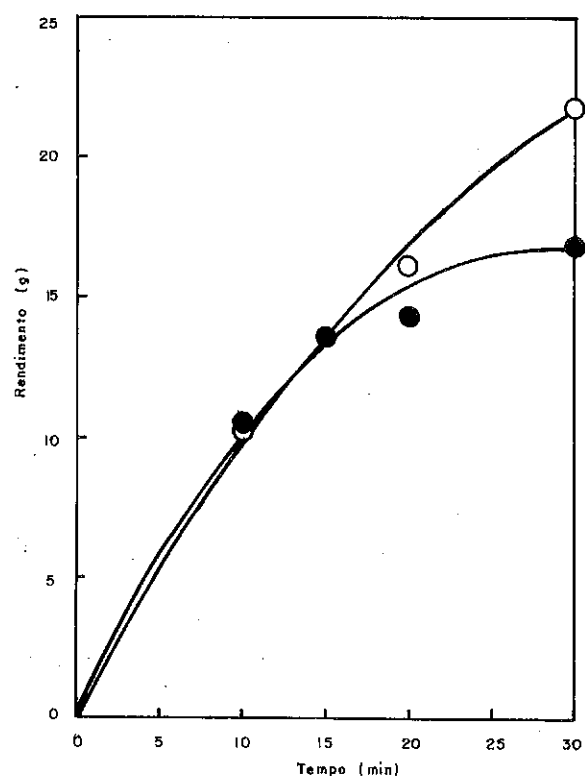


Figura 1: Rendimento x Tempo de reação
 O termonômero ENB; ● termonômero DCP

plexo ativo; ao invés disso, pode-se, à luz dos resultados teóricos publicados (4,5), imaginar se o complexo catalítico de vanádio não assume uma simetria onde mais de um ligante possa ser deslocado para uma nova posição de equilíbrio pela aproximação dos monômeros.

De qualquer forma, uma explicação para o comportamento das curvas baseada numa maior redução do número de centros ativos na terpolimerização com DCP comparada com a de ENB não parece aceitável. Caso assim fosse, deveríamos esperar um comportamento menos ativo durante toda a polimerização, a não ser que a taxa de desativação pela ação do DCP fosse muito menor do que a taxa de propagação. Os resultados encontrados mostram que o caso não pode ser esse.

Pronyayev et al., num trabalho recente (9), encontraram uma anamorfose no decréscimo da atividade catalítica durante a copolimerização de

etileno-propileno pelo sistema $\text{VOCl}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. Como esse sistema é sabido produzir apenas um tipo de sítio ativo, os autores sugerem a existência de um equilíbrio dinâmico entre sítios ativos e sítios potencialmente ativos (provenientes da transferência de cadeia para o propileno) e a regeneração dos sítios ativos a partir dos potencialmente ativos com a participação dos monômeros; de modo geral, as velocidades de desativação dos sítios ativos e dos potencialmente ativos são consideradas diferentes.

A partir desses resultados é válido especular sobre nossos resultados da seguinte forma: uma parcela dos sítios ativos pode ser complexada pelo termonômero; a parcela restante promove a reação de terpolimerização, sendo progressivamente destruída pelos processos comuns. Quando a concentração desses sítios e/ou do termonômero diminuir o suficiente, os sítios potencialmente ativos seriam deslocados em ativos, que reporiam uma parte daqueles destruídos. Este poderia ser o caso da terpolimerização com ENB quando se chega a 15 minutos de reação; ao contrário, os complexos entre sítios ativos e moléculas de DCP seriam estáveis demais para serem reativados. A formação desses complexos potencialmente ativos poderia ser através de uma coordenação estável do termonômero aos sítios ativos ou, em analogia ao sugerido por Pronyayev, por uma transferência de cadeia, só que neste caso envolvendo preferencialmente o termonômero.

3.2. Influência do processo de adição do termonômero

Os níveis de insaturação que devem ser introduzidos nas cadeias de EPDM requerem que concentrações consideravelmente baixas do termonômero estejam presentes durante a polimerização. Nestas condições, uma primeira aproximação para a síntese seria com todo o dieno adicionado em uma única etapa, no início da reação.

A taxa de consumo dos monômeros durante a reação de terpolimerização é função tanto de suas concentrações quanto de suas reatividades relativas frente ao catalisador: quanto mais baixa a concentração de um dado monômero, menor a probabilidade de choques entre as suas moléculas e os sítios catalíticos, mas quanto maior a sua reatividade, menor o número de choques necessários para que a reação se efetive. Dados da literatura (10) indicam que o DCP, na conformação endocíclica, é 7,3 vezes mais ativo do que o propileno para o sistema catalítico $\text{VOCl}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. Apesar de haver algumas aproximações discutíveis no procedimento adotado nessa determinação (1), este valor consideravelmente alto é explicado pelo alívio termodinamicamente favorável da tensão do sistema norbonênico pela inserção das moléculas de DCP em cadeias poliméricas. É possível então

que, com o procedimento de adição única inicial, a EPDM produzida seja bastante heterogênea na sua composição, com as cadeias iniciais possuindo uma alta concentração relativa de termonômero e as cadeias finais sendo formadas quase exclusivamente de etileno-propileno.

Cunningham, trabalhando na síntese de EPDM com adição única inicial de DCP (11), encontrou uma queda progressiva na concentração de insaturação com o tempo de reação, indicando um consumo desigual do termonômero com o avanço da reação. Todavia, o autor também descreve a formação de material reticulado e sugere que uma parte das insaturações menos reativas do DCP pode participar em alguma extensão da polimerização. Há sugestões também de que os componentes do sistema catalítico Ziegler-Natta, ácidos de Lewis, possam interagir com ácidos de Brønsted (presentes como contaminantes ou adicionados na terminação) em razões definidas formando sítios para a polimerização catiônica dessas insaturações menos reativas (1).

Na figura 2 deste trabalho observa-se uma diminuição na concentração de insaturação com o tempo de reação para o procedimento de adição única inicial do DCP. É interessante notar o que esses dados representam em termos de insaturação total presente na massa de elastômero (fig. 3): a insaturação permanece essencialmente constante durante toda a polimerização, de 10 até 30 minutos de reação, sendo que o valor correspondente a 10 minutos é o que se esperaria se todo o termonômero já houvesse sido incorporado no elastômero. Na verdade, o valor está um pouco acima do esperado caso o DCP estivesse todo adicionado às cadeias, da mesma forma que os demais valores determinados nos outros tempos de reação. Este resultado elimina a possibilidade de lenta desativação dos sítios catalíticos pelo DCP durante todo o decorrer da reação e indica a possível ocorrência de processos de transferência de cadeia.

Numa tentativa de minimizar a heterogeneidade do material sintetizado, passou-se a adicionar o termonômero em parcelas, conforme sugerido na literatura (12). A partir dos dados de rendimento e distribuição da insaturação em função do tempo de reação, a massa total de DCP que deveria estar presente no elastômero foi dividida em parcelas a serem adicionadas no início e a cada intervalo de 5 minutos, perfazendo um total de seis adições para as reações de 30 minutos. Devido à queda na atividade catalítica, as parcelas eram continuamente decrescentes em massa. Com essas novas condições, a concentração de insaturação permaneceu bem mais constante no intervalo de polimerização (fig. 2) e o material, conseqüentemente, possui uma composição mais homogênea. A figura 3 mostra o cres-

cimento contínuo na insaturação total presente no elastômero que, ao contrário do procedimento anterior, manteve-se igual ou abaixo da insaturação que seria esperada pelo termonômero incorporado. Completando, na figura 4 tem-se o rendimento em função do tempo de reação para os dois procedimentos de adição do DCP; nenhuma alteração relevante pôde ser percebida.

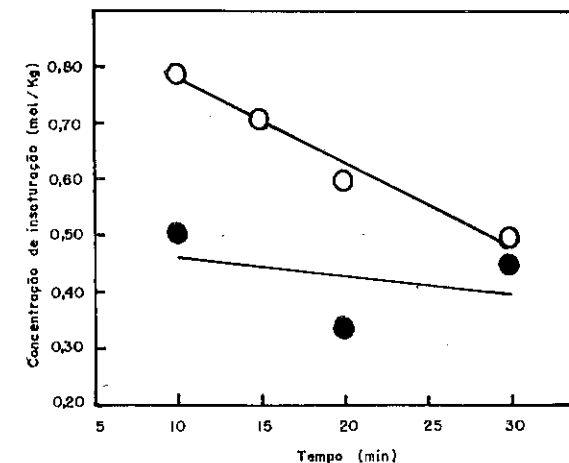


Figura 2: Concentração de insaturação x Tempo de reação. O adição única; ● adição incremental

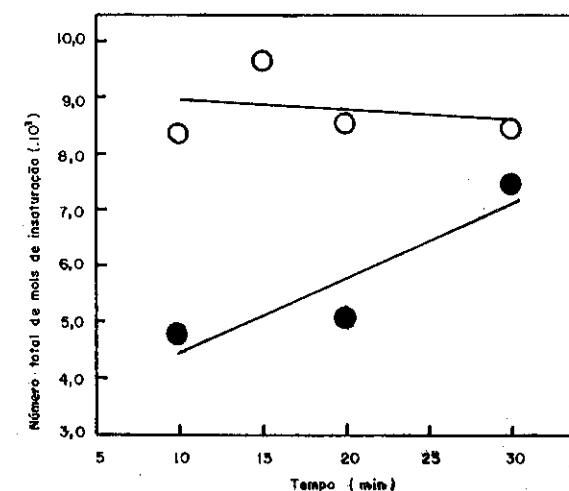


Figura 3: Número total de moles de insaturação x Tempo de reação. O adição única; ● adição incremental

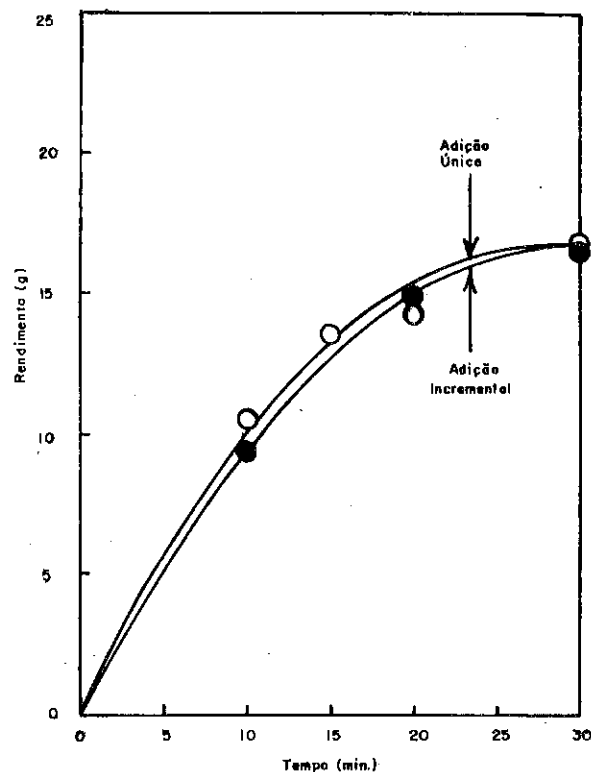


Figura 4: Rendimento x Tempo de reação
○ adição única; ● adição incremental

Resumindo, o DCP (como o ENB) apresenta alta reatividade com o sistema catalítico $\text{VOCl}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ e, se sua concentração inicial é suficientemente alta (adição única inicial), possui uma elevada taxa de incorporação, sendo aparentemente totalmente incorporado às cadeias antes dos 10 primeiros minutos da reação. Nesta condições parece também ocorrer a maior parte dos processos de transferência de cadeia; é claro que reações de consumo de insaturação podem mascarar esse resultado. Assumindo correta a hipótese da formação dos sítios potencialmente ativos, parece não haver relação entre a diminuição dos centros ativos presentes e a transferência de cadeia, já que as curvas de rendimento em função do tempo de reação são praticamente idênticas para ambos os métodos de adição do DCP, mas a insaturação presente é maior do que o esperado com o procedimento de adição única inicial do DCP. Nessa caso, o processo dominan-

te na formação dos sítios potencialmente ativos seria a complexação estável do DCP aos sítios catalíticos. Deve-se lembrar que o processo é dinâmico e complexo, com três monômeros competindo pelos sítios ativos, e mesmo no procedimento de adição incremental a concentração inicial do DCP (que corresponde a 32% da massa total do termonômero) pode estar relacionada a (ou já estar acima de) uma concentração crítica para a complexação estável com os sítios ativos; moléculas adicionais do termonômero participariam efetivamente do processo de polimerização, não interferindo mais no número de sítios ativos diretamente.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CESCA, Sebastiano. The Chemistry of Unsaturated Ethylene-Propylene Based Terpolymers. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, New York, 10, 1-230, 1975.
- (2) DUCK, E.W. & Cooper, W. Recent Developments in the Synthesis of EPDM Elastomers. 23rd IUPAC Congress, *Macromol. Prepr.*, New York, 2, 722-727, 1971.
- (3) COSSEE, P. Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -Olefins with Ziegler-Natta Catalysts. *J. Catalysis*, New York, 3, 80-88, 1964.
- (4) NOVARO, O. et alii. Theoretical Study on a Reaction Pathway of Ziegler-Natta-Type Catalysis. *J. Chem. Phys.*, New York, 68(5), 2337-2350, 1978.
- (5) ARMSTRONG, D.R. et alii. A Theoretical Investigation of Ziegler-Type Catalysis. Part I. Soluble Catalyst Systems. *J. Chem. Soc. (Dalton)* New York, 2, 1972-1980, 1972.
- (6) COSSEE, P. et alii. Molecular Orbital Calculations on the Propagation Step in Ziegler-Natta Polymerization. 4th International Congress on Catalysis, Preprint, Moscou, 1, 1-20, 1968.
- (7) LEE, T.S. et alii. Determination of Unsaturation of Synthetic and Natural Rubbers by Means of Iodine Monochloride. *J. Polym. Sci.*, New York, 3(1), 66-84, 1948.
- (8) GARDNER, I.J. & Ver Strate, G. Determination of Ethylidenenorbornene in EPDM Terpolymers. *Rubber Chem. Technol.*, New York, 46, 1019-1034, 1973.
- (9) PRONYAYEV, V.N. et alii. The Kinetics of Ethylene-Propylene Copolymerization by the System $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$. *Vysokomol. Soyed.*, Moscou, A27(6), 1292-1296, 1985.
- (10) CHRISTAMAN, D.L. & Keim, G.I. Terpolymers in Homogeneous Systems. *Macromolecules*, New York, 1(4), 358-363, 1968.
- (11) CUNNINGHAM, R.E. Catalyst and Solvent Effects in the Terpolymerization of Ethylene, Propylene and Dicyclopentadiene. *J. Polym. Sci.*, A, New York, 3, 3157-3164, 1965.
- (12) CUNNINGHAM, R.E. Course of Terpolymerization of Ethylene, Propylene and Dicyclopentadiene. II. Two-Step Addition of Dicyclopentadiene. *J. Polym. Sci.*, A-1, New York, 5, 251-256, 1967.

Este trabalho conta com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, CEPG/UFRJ e Pirelli S/A

DESATIVAÇÃO ACELERADA DO CATALISADOR NiCr
NA HIDROGENAÇÃO DA ETIL PROPIL ACROLEINA

· Evandro Brum Pereira¹
· Martin Schmal²

RESUMO

Foi realizado em um reator piloto de leito fixo um estudo de desativação acelerada do catalisador comercial Ni-Cr. A reação escolhida baseada no processo CIQUINE de hidrogenação de aldeídos, foi a hidrogenação da etil propil acroleína (EPA) que é uma reação consecutiva (A + B + C) e conduz à formação do produto intermediário 2HA (2-etil hexanal) e posteriormente 2EH (2-etil hexanol).

O parâmetro utilizado para acelerar a desativação foi a temperatura e a concentração máxima do componente intermediário 2HA foi mantida em torno de 0,25 %P.

Foi acompanhada a conversão, a seletividade para 2EH, a constante de desativação bem como a formação de subprodutos de alto peso molecular com o tempo de vida. Quando a constante de desativação atingiu um valor crítico, foi tentada uma oxidação com oxigênio (400°C) diluído em nitrogênio e uma posterior reativação com hidrogênio puro. Este procedimento levou a uma melhora considerável na seletividade para 2EH nas primeiras horas, mas decaiu rapidamente com o tempo. O procedimento usado no teste de desativação acelerada em planta piloto foi plenamente satisfatório e será usado como método padrão, aplicado ao processo CIQUINE, para avaliação comparativa da vida de catalisadores comerciais e desenvolvidos.

ABSTRACT

Based on CIQUINE's process for hydrogenation of aldehydes, specially the hydrogenation of ethyl propyl acrolein (EPA), a consecutive reaction (A + B + C) whose main product is octanol, an accelerated deactivation test is proposed. The life test was carried out in a fixed bed reactor and the parameter used for accelerating deactivation was the temperature. The concentration of the intermediate product was kept around 0,25 wt%. The activity, the selectivity, the deactivation constant as well as the heavy end by-product formation were followed with time. When the deactivation constant declined to a critical level a catalyst regeneration was tried by using oxygen (400°C) in nitrogen. This procedure led to a good improvement in selectivity to octanol in the first hours but fastly declined with the time. The procedure used in the accelerated deactivation test was very good and will be used, based on CIQUINE's process, as a standard method for comparative evaluation of the life of commercial and developed catalyst.

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais frequentes encontrados na indústria química mais especificamente as que utilizam processos catalíticos, está relacionado com a desativação de catalisadores. A "desativação", quando referida a catali-

¹ Engenheiro Químico II, CIQUINE, Cia. Ind. Quim. NE, Divisão de Pesquisa

² Engenheiro Químico, Professor Titular, COPPE/UFRJ, Pós-Graduação.

sadores de um modo geral, significa uma diminuição da atividade e/ou seletividade durante o uso do catalisador. Dependendo do tipo de reação química um catalisador pode durar desde 10 anos, como no caso da síntese da amônia usando catalisador de Fe até frações de segundo, caso típico do craqueamento catalítico de petróleo usando zeolitas sintéticas.

Um melhor conhecimento dos fenômenos envolvidos na desativação poderia levar o catalisador a um maior tempo de vida e sem dúvida a grandes vantagens econômicas.

Diferentes tipos de testes de desativação acelerada tem sido propostos na literatura (1,2) bem como as principais técnicas recomendadas para a caracterização das principais causas da desativação.

Baseado no processo de hidrogenação de aldeídos da CIQUINE, mais especificamente a hidrogenação da etil propil acroleína (EPA) que é uma reação consecutiva e leva à formação do 2-etil hexanol (2EH), foi proposto um teste de desativação acelerada em planta piloto. O objetivo do trabalho é prover um método padrão, aplicado ao processo CIQUINE, para avaliação comparativa da vida de catalisadores comerciais e desenvolvidos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados numa unidade piloto com capacidade para 2 kg de catalisador.

O fluxograma da unidade pode ser visualizado na Figura I. A unidade é constituída por um reator (diâmetro interno = 5,9 cm, comprimento = 1,5 m), um sistema para alimentação da carga líquida, separação e amostragem.

O hidrogênio e a carga líquida são introduzidos separadamente pelo topo do reator, à pressão constante e com vazões controladas via dp-cell e bomba pistão respectivamente. A mistura é preaquecida na parte superior do reator fluindo em fluxo descendente onde é aquecida e a temperatura é controlada através de um sistema de aquecimento e controle térmico. Mede-se o perfil axial de temperatura através de um termopar móvel, bem como as temperaturas na parede e no centro.

Os produtos são resfriados (CD) e separados da fase gasosa no separador de alta pressão (SAP), medindo-se o nível de líquido através de um visor de nível (VN) e posteriormente separados e coletados no separador de baixa pressão (SBP).

As amostras para análise são coletadas no amostrador (AM) nas condições de estado estacionário e analisadas por cromatografia gasosa.

Foi desenvolvida uma expressão (3) para a constante de desativação (K_{des}) de modo que ela pudesse indicar de uma forma bastante precisa, baseado no valor da constante obtido ao longo do tempo, a hora da troca do catalisador no reator industrial. A constante de desativação é função de alguns parâmetros como:

$$K_{des} = f (C^{\circ} \text{ EPA}, C \text{ EPA}, C \text{ 2HA}, T \text{ média leito catalítico, vazão de alimentação})$$

O valor limite da constante de desativação determinado para a troca do catalisador no reator industrial está em torno de 2, que também é função da temperatura máxima alcançada no leito catalítico de modo que o 2HA residual se mantenha em níveis aceitáveis, e limitada por condições operacionais.

3. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Inicialmente verificou-se o comportamento da temperatura durante o teste de desativação acelerada. A Figura III mostra a progressão do perfil de temperatura no leito catalítico com a desativação do catalisador. Podemos observar que nas primeiras horas (18h) o pico de temperatura localiza-se na parte final do leito catalítico (57 cm) onde ocorre a maior parte da reação química. Com o passar do tempo e conseqüentemente com a desativação

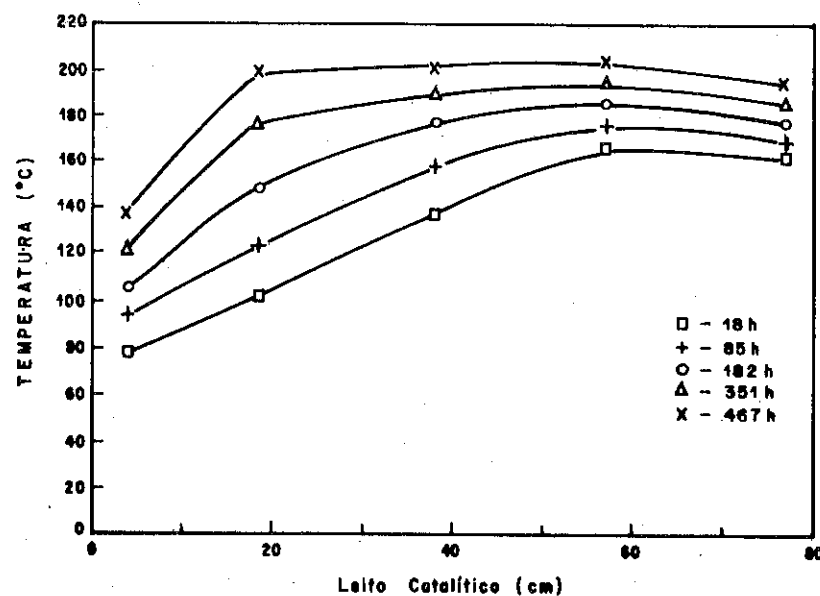


FIGURA III - PERFIL DE TEMPERATURA

das camadas finais do catalisador o pico de temperatura vai se deslocando progressivamente para as camadas iniciais do leito catalítico, consumindo mais o catalisador nestas regiões. Nota-se que para 467 h de reação a temperatura no leito catalítico está praticamente uniforme, indicando também a desativação das camadas iniciais do catalisador.

Na Figura IV podemos visualizar a queda no valor da constante de desativação com o tempo. Nas primeiras 150 horas houve uma diminuição acentuada no valor da constante, onde o catalisador tende a atingir a sua condição de estabilidade. Após este período inicial de queda brusca houve uma certa estabilização no valor da constante (150 - 300 h), decaindo lentamente com o tempo. A temperatura de pico também é visualizada na Figura IV.

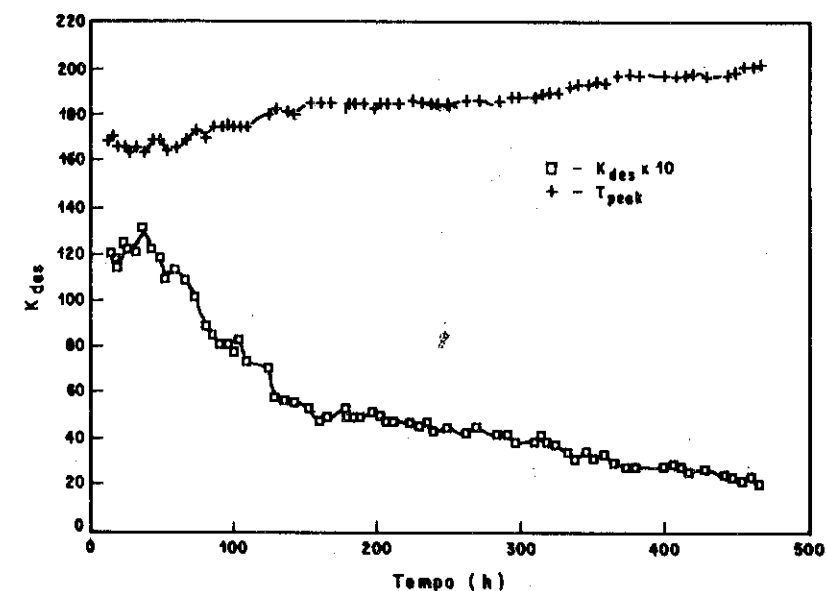


FIGURA IV - CONSTANTE DE DESATIVAÇÃO

Este processo contínuo de queda no valor da constante de desativação é semelhante ao ocorrido no reator industrial, só que o valor final atingido no teste de desativação acelerada ($K_{des} = 2$) leva de 2,5 a 3 anos para ser atingido na planta industrial em condições normais de processo.

A queda no valor da constante de desativação influencia drasticamente na seletividade para octanol (S 2EH = 2EH formado / EPA reagido), bem como, leva à formação indesejável de subprodutos de alto peso molecular, caso tí

pico da formação do di-etil hexil éter (DEHE). A Tabela II apresenta alguns valores da constante de desativação, da seletividade e da formação de DEHE obtidos com o tempo.

Tabela II - (K_{des} , S 2EH, DEHE) x tempo

t (h)	K_{des}	S 2EH (%)	DEHE (%)
11,5	12,0	99,81	0,06
72,5	8,9	98,08	0,31
103,5	7,3	94,75	0,81
136,5	5,6	90,58	1,37
166,0	5,3	90,15	1,82
201,0	4,8	92,91	1,53
297,5	3,9	90,60	1,80
338,5	3,5	89,52	2,23
374,5	2,9	88,52	2,18
461,0	2,2	85,58	2,97
467,0	2,4	84,48	3,22

Pode-se observar que houve uma estabilização na seletividade para 2EH no período de 140 - 300 h, mesmo período onde o catalisador apresentou uma certa estabilidade catalítica (Vide Figura IV). Nota-se também que a queda na seletividade para 2EH está intimamente relacionada com a crescente formação de DEHE.

Embora grandes esforços sejam feitos para prevenir a desativação de catalisadores (4), o catalisador inevitavelmente perderá a sua atividade e/ou seletividade com o tempo na maioria dos processos catalíticos.

Durante o teste de desativação acelerada o catalisador é progressivamente desativado pela deposição de coque, ou outros tipos de envenenamento irreversíveis tais como deposição de metais que atenuam a atividade catalítica ou obstruem os poros. A regeneração só é possível se a desativação é do tipo reversível, como por exemplo, a formação de coque ou carbono que é facilmente reversível pela gaseificação com H_2 , H_2O ou O_2 . A sinterização, de outro modo, é geralmente irreversível; certos catalisadores com metais nobres podem ser redispersos por meios químicos. Venenos podem ser removidos por lavagem química, tratamento pelo calor ou oxidação; outros

não podem ser removidos sem destruir o catalisador.

Quando a constante de desativação atingiu um valor próximo a 2, tentou-se uma regeneração do catalisador. Inicialmente tentou-se uma reativação com hidrogênio puro ($400^\circ C$), mas esta mostrou-se ineficiente, mantendo os valores da seletividade para 2EH nos mesmos patamares anteriores.

Partiu-se então para uma oxidação com oxigênio diluído em nitrogênio (2 e 5% de oxigênio respectivamente) à $400^\circ C$ e posteriormente uma reativação com hidrogênio puro à $300^\circ C$. A Figura V ilustra a recuperação dos valores da constante de desativação e da seletividade para 2EH após os procedimentos de redução e oxidação / redução (regeneração) respectivamente.

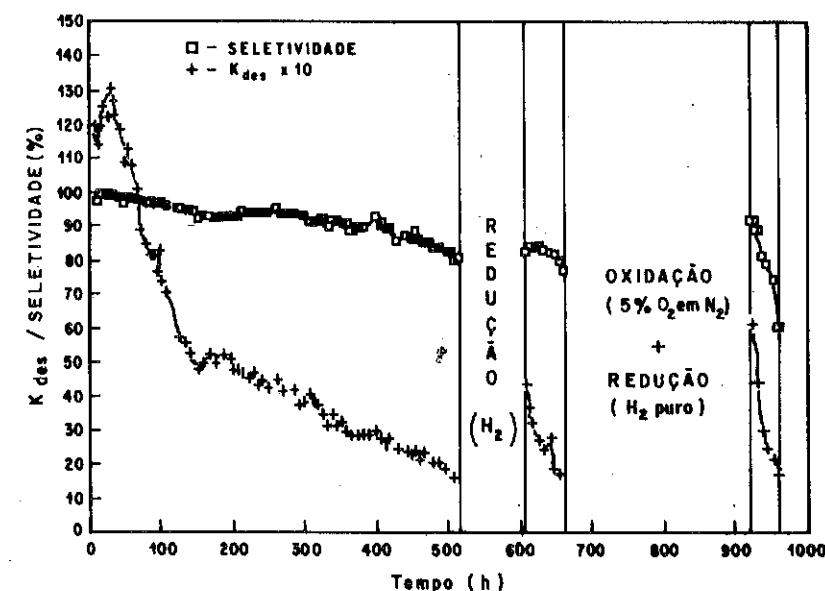


FIGURA V - REGENERAÇÃO

Podemos observar que a oxidação / redução levou a uma melhora considerável na seletividade para 2EH nas primeiras horas, mas decaiu rapidamente com o tempo. Nota-se também que os efeitos benéficos proporcionados pela oxidação / redução foram bem superiores aos da redução, no que se refere à seletividade para 2EH.

A Tabela III sumariza as condições do catalisador desativado e os resultados obtidos após a sua regeneração.

Tabela III - Catalisador desativado e regenerado

CAT.	t (h)	K _{des}	S 2EH (%)	2HA (%)	T (C)	DEHE (%)
DESATIV.	508	1,60	80,97	0,29	210	3,36
R	608,5	4,4	82,62	1,73	171	2,04
E	613,5	3,7	83,72	1,24	178	2,27
D	619,0	3,2	83,64	0,91	185	2,47
U	627,0	2,7	84,34	0,70	191	2,44
Z	633,5	2,5	83,18	0,68	194	2,77
I	642,5	2,8	82,62	0,57	200	3,30
D	648,5	1,9	81,98	0,57	202	3,28
O	655,0	1,8	80,27	0,50	205	3,52
(H ₂ puro)	662,0	1,6	77,57	0,44	210	4,16
DESATIV.	739,5	-	68,74	0,25	254	18,19
	923,0	6,2	91,17	0,30	173	1,82
OXIDADO	926,5	6,1	91,48	0,32	176	1,76
E	932,5	4,4	88,54	0,33	184	2,08
	939,5	3,0	80,70	0,50	189	2,18
REDUZIDO	945,5	2,5	79,43	0,33	197	3,28
	955,5	2,2	73,90	0,29	202	4,26

Nota-se que a tentativa de reativação do catalisador desativado com hidrogênio puro não surtiu muito efeito. Houve uma pequena recuperação na seletividade para 2EH, aumentando de 80,97% para a faixa de 82 - 83%. A concentração do 2HA manteve-se fora dos níveis especificados e também foi pequena a redução na concentração do subproduto DEHE (3,36 para 2,04%).

Por outro lado, a regeneração do catalisador desativado com oxigênio em nitrogênio e uma posterior redução influenciou positivamente na seletividade para 2EH, aumentando de 68,74 para 91,17%, bem como a concentração do 2HA manteve-se em níveis aceitáveis. Foi notável também a redução na concentração do subproduto DEHE, onde observou-se uma queda de 18,19% (254°C) para 1,82% (173°C).

Ficou claro que a regeneração por oxidação e redução foi bem mais eficiente que a redução, e que provavelmente a queda na seletividade para 2EH teria sido menos acentuada se o catalisador desativado tivesse sido regenerado nas mesmas condições em que se encontrava antes da primeira tentativa

de regeneração por redução (S 2EH = 80,97%, T = 210°C e DEHE = 3,36%).

4. CONCLUSÕES

A metodologia usada no teste de desativação acelerada foi plenamente satisfatória e será usada como procedimento padrão para avaliação comparativa em planta piloto do tempo de vida de catalisadores comerciais e desenhados.

Um tempo de operação de 467 horas contínuas foi equivalente a uma campanha industrial de 2,5 anos no que se refere aos valores obtidos para a constante de desativação e seletividade para 2EH.

A regeneração do catalisador desativado com 5% de O₂ em N₂ e uma posterior redução com H₂ puro influenciou positivamente na recuperação da seletividade catalítica para 2EH, bem como reduziu drasticamente a concentração do subproduto indesejável di-etil hexil éter (DEHE).

Algumas caracterizações estão sendo realizadas com o objetivo de elucidar as principais causas da desativação (sinterização, envenenamento químico, etc) e serão objeto de um trabalho futuro.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a colaboração dos técnicos da Divisão de Pesquisa da CIQUINE - DIPEQ, especialmente Jorge Borges dos Santos e Mari Ney Tavares de Almeida, pela contribuição prestada no desenvolvimento do trabalho experimental.

Agradecemos também a colaboração dos técnicos da Divisão de Controle de Qualidade - DICEQ, pela realização das análises cromatográficas.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) DELMON, Bernard, Characterization of catalyst deactivation: Industrial and Laboratory Time Scales. Applied Catalysis, 15 (1985), p. 1-16.
- (2) PERNICONE, N., Methods for laboratory-scale evaluation of catalyst life in Industrial Plants. Applied Catalysis, 15 (1985), p. 17-31.
- (3) FRANCISCO, C., Cálculo do K_{des} para a hidrogenação do EPA. Registro Técnico CIQUINE, 1985.
- (4) BARTHOLOMEW, C.H., Catalyst Deactivation and Regeneration. Chemical Engineering, 12 (1984), p. 96-112.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALÍSE

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PORTE E DO SENTIDO DE ESCOAMENTO
NO DESEMPENHO DE UNIDADES PILOTO DE HIDRORREFINO

. Eliâne Areas Cid¹
. Antônio Adolfo Freitas Valle¹
. Luciano Villanova de Oliveira¹
. Maria Regina Rezende Oddone¹
. Vera Maria M. T. da Costa²

RESUMO

Foi realizada uma avaliação dos efeitos hidrodinâmicos no desempenho de unidades piloto de hidrorrefino de frações de petróleo, através da comparação de resultados obtidos em unidades de diferentes portes e sentidos de fluxo. As unidades de pequeno porte apresentaram pior desempenho para as reações de remoção de nitrogênio e hidrogenação de aromáticos. Foram testados alguns modelos de reatores propostos na literatura, que consideram os efeitos hidrodinâmicos no sistema, obtendo-se bons resultados para o modelo de Henry e Gilbert. Para aproximar o desempenho das unidades de pequeno porte ao de unidades industriais é sugerido a inversão do fluxo e aumento da altura de leito catalítico no sistema de pequeno porte.

ABSTRACT

It has been done an evaluation of the hydrodynamic effects in the performance of the hydrotreating pilot plants, comparing results of different sizes and flow directions units. The small pilot plant presented a lower performance for HDN and aromatic hydrogenation. It has been tested different reactor models which consider the hydrodynamic effects and a good result was obtained with the Henry and Gilbert's model. In order to improve the performance of small pilot units it has been suggested to change flow direction and to increase the catalyst bed height.

1. INTRODUÇÃO

A realização do "scale-up" de dados de unidades piloto tem sido um permanente desafio na área de reatores químicos, especialmente em sistemas trifásicos como é o caso do hidrorrefino de frações de petróleo, onde utiliza-se em geral reatores em leito gotejante (reatores "trickle-bed") (1, 2, 3, 4). Neste tipo de reator os efeitos de transferência de massa entre as fases e hidrodinâmica do sistema, tais como molhamento incompleto da partícula de catalisador e dispersão axial na fase líquida

¹ Engenheiro Químico, trabalhando na Divisão de Tecnologia de Processos do CENPES/PETROBRÁS.

² Engenheira Química, trabalhando no Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos - Sudeste da PETROBRÁS.

são fortemente afetados pelo porte da unidade piloto e pelo regime de escoamento. Isto ocorre devido às baixas velocidades lineares do gás e do líquido quando se trabalha em unidades de pequeno porte (5, 6).

Para avaliar a extensão destes efeitos nas unidades piloto de hidrorrefino disponíveis no CENPES/PETROBRÁS foram realizados testes comparativos de desempenho destas com as unidades piloto do Instituto Francês de Petróleo (IFP). Para essa avaliação foram realizadas duas corridas com objetivos distintos:

a) HDT de mistura de destilados médios (diesel de petróleo da bacia de Campos, óleo leve de reciclo (LCO) e gasóleo de coque) para estabilização da corrente e melhora do seu índice de cetano visando à adição ao "pool" de diesel.

b) HDT de gasóleo pesado de vácuo para máxima conversão do N orgânico, visando à preparação da carga para o processo de hidrocrackeamento brando.

2. TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As principais propriedades das cargas utilizadas na comparação das unidades são apresentadas na tabela 1.

Quanto às características das unidades piloto, as duas unidades do CENPES utilizam um volume de catalisador de cerca de 150 ml, diluído na proporção de 1:1 em volume com carbeto de silício, e operam em escoamento "down-flow". A altura de leito nos dois casos é de cerca de 35 cm. As duas unidades piloto do IFP operam sem diluição do catalisador, em escoamento "up-flow".

Os resultados de remoção de N e hidrogenação de aromáticos (obtido pelo método n-d-M(7)) para o HDT de destilados médios são apresentados nos gráficos 1 a 6 em função das condições de operação. Os resultados para o HDT de gasóleo pesado de vácuo apresentaram a mesma tendência geral.

Conforme se observa nestes gráficos, a unidade piloto de maior porte, operando em escoamento "up-flow" mostrou sempre melhor desempenho do que a unidade de pequeno porte com leito diluído e escoamento "down-flow", resultado já mencionado em outras referências da literatura (8).

Estas diferenças são mais acentuadas nas condições de baixas velo-

idades espaciais uma vez que quanto menor a velocidade espacial, para um determinado volume de catalisador, menores as vazões e em consequência mais sérios os problemas de molhamento incompleto do catalisador e efeitos de dispersão axial na fase líquida.

TABELA 1
CARACTERÍSTICAS DAS CARGAS PROCESSADAS

ANÁLISE	CARGA	
	MISTURA DIESEL+ LCO + GOLC	GASÓLEO PESADO DE VÁCUO
Densidade 20/4°C	0,9074	0,9444
Índice de refração a 20°C (1)	1,5102	1,5075
Viscosidade a 20°C (cSt)	16,2	-
50°C (cSt)	6,32	193,35
98,9°C (cSt)	-	18,57
Destilação ASTM D-86(2) (% vol.)		
PIE (°C)	233	310
10%	264	415
30%	299	457
50%	338	482
70%	371	513
90%	410	550
95%	-	566
PFE	415 (95,5%)	575
Enxofre (% peso)	0,61	0,667
Nitrogênio total (ppm)	1800	3300
Nitrogênio básico (ppm)	890	1700
Composição dos aromáticos: Ca (%)	27,7	22,04
(n-d-m) Cn (%)	22,7	23,18
Cp (%)	49,6	54,78

- (1) Índice de refração a 70/4°C para o gasóleo pesado de vácuo.
(2) Destilação ASTM D-1160 para o gasóleo pesado de vácuo.

Também são maiores as diferenças de resultados quando se opera em altas pressões, possivelmente porque essas condições exigem um maior desempenho do catalisador, acentuando os efeitos hidrodinâmicos no reator "down-flow" de pequeno porte.

3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE HIDRODESNIROGENAÇÃO (HDN)

3.1 - CINÉTICA PSEUDO-HOMOGÊNEA

As unidades piloto do IFP praticamente reproduzem os dados de unidades industriais e os dados gerados nestas unidades podem ser representados por um modelo pseudo-homogêneo em que as fases estão em escoamento empistonado ("plug-flow"), de acordo com a equação (1).

$$\ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = \frac{k_v}{LHSV} \quad (1)$$

onde:

X = conversão dos compostos nitrogenados orgânicos.

k_v = constante cinética do modelo pseudo-homogêneo em "plug-flow".

LHSV = velocidade espacial horária do líquido (l/l cat/h).

Dos dados experimentais, obteve-se cinética de primeira ordem para o HDN das duas cargas processadas, com energia de ativação de cerca de 18 kcal/gmol.

3.2 - MODELO CINÉTICO DE HDN PARA AS UNIDADES DE PEQUENO PORTE

Como se observa da comparação de resultados nas unidades de pequeno porte, a hidrodinâmica do sistema afeta fortemente as conversões, principalmente a remoção de nitrogênio e a hidrogenação de aromáticos.

A tentativa de se aplicar um modelo de reator "plug-flow" pseudo-homogêneo ao sistema de pequeno porte resultou em uma tendência de aumento da ordem de reação para 1.5.

Uma alternativa para o uso destas unidades seria a modificação do sentido de fluxo e aumento da altura de leito visando à minimização dos efeitos hidrodinâmicos, podendo-se, neste caso, utilizar o modelo pseudo-homogêneo.

Para o aproveitamento direto dos dados obtidos na unidade de pequeno porte em escoamento "down-flow", deve-se desenvolver um modelo cinético que considere os efeitos hidrodinâmicos. Foram estudados três modelos que levam em conta os seguintes fatores na constante cinética aparente:

- Modelo de Bondi, que considera a velocidade do líquido (1).
- Modelo de Henry e Gilbert, que considera a influência do "hold-up" do líquido (3).
- Modelo de dispersão axial de número de tanques em série (9).

MODELO DE BONDI

Este modelo considera uma relação empírica entre a cinética aparente e a cinética pseudo-homogênea, de forma que as duas se igualem a medida que a velocidade superficial do líquido tende a infinito. A

equação (2) representa esta relação, em termos de constantes cinéticas:

$$\frac{1}{k_{ap}} - \frac{1}{k_v} = \frac{A'}{L^b} \quad (2)$$

onde:

A' e b = parâmetros do modelo.

L = velocidade superficial do líquido (M/L²/T).

k_{ap} = constante cinética aparente do sistema.

logo:

$$\ln\left(\frac{1}{k_{ap}} - \frac{1}{k_v}\right) = \ln(A') - b \ln(L) \quad (3)$$

Aplicando essa equação aos dados levantados na unidade de pequeno porte e utilizando a constante cinética do modelo pseudo-homogêneo da unidade de grande porte (k_v), obtém-se os resultados mostrados no gráfico 7 para os dois sistemas estudados. Os valores de b calculados são respectivamente 0,98 e 1,15 para o HDT de gasóleo pesado de vácuo e de destilados médios instáveis. Estes valores se encontram bem acima dos mencionados na literatura (0,5 < b < 0,7) e o ajuste final do modelo não se apresentou muito bom.

MODELO DE HENRY E GILBERT

Este modelo provém de uma observação experimental de que o "hold-up" aumenta com a vazão de líquido. O aumento do "hold-up" torna o sistema mais eficiente porque aumenta o contato líquido-catalisador ou simplesmente porque diminui os problemas de dispersão axial do líquido. Neste modelo a taxa de reação é proporcional ao "hold-up" do líquido e a equação (4) apresenta a forma final para a conversão do reagente em uma reação de primeira ordem:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k_{ap} \cdot h^{1/3} \cdot (LHSV)^{-2/3} \quad (4)$$

onde:

h = altura do leito catalítico.

O gráfico 8 apresenta os resultados do modelo para o HDT de gasóleo pesado de vácuo e de destilados médios instáveis. Este modelo se ajusta bem aos resultados experimentais da unidade de pequeno porte podendo ser aplicado em procedimentos de "scale-up" dos dados experimentais, dentro da faixa de condições operacionais utilizada.

MODELO DE DISPERSÃO AXIAL DO LÍQUIDO

Uma outra forma de considerar os efeitos hidrodinâmicos no sistema é através de um modelo de distribuição de tempo de residência no líquido. O modelo mais simples, neste caso, é o modelo de tanques em série, descrito na literatura (9). Para uma reação de primeira ordem, a equação (5) representa o comportamento do sistema, em função do número de tanques em série:

$$\frac{C_N \text{ saída}}{C_N \text{ entrada}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_v \cdot \bar{t}}{N}\right)^N} \quad (5)$$

onde:

t = tempo de residência médio do líquido no reator.

N = número de tanques CSTR em série.

C_N = concentração de compostos nitrogenados.

Aplicando essa equação aos dados experimentais do sistema de pequeno porte, e considerando as constantes cinéticas obtidas nas unidades piloto do IFP, obtém-se o número de CSTR em série que melhor representa o sistema de pequeno porte. Este número situou-se entre 5 e 8 sendo menor nas condições com velocidades espaciais mais baixas e pressões mais elevadas.

4. CONCLUSÕES

As atuais unidades de hidrorrefino do CENPES - operando em escoamento "down-flow" com catalisador dfluído - quando comparadas às unidades de maior porte operando em escoamento "up-flow" apresentam diferenças, especialmente na remoção de nitrogênio e hidrogenação de aromáticos.

As diferenças de resultados são mais acentuadas em condições de baixa velocidade espacial, onde os efeitos de molhamento incompleto do catalisador e dispersão axial na fase líquida são mais pronunciados. Nas condições de altas pressões os desvios também são maiores, provavelmente porque em conversões mais elevadas a utilização do catalisador deve ser completa.

Para as unidades de pequeno porte o modelo cinético de Henry e Gilbert considerando o "hold-up" do líquido apresentou bons resultados. Aplicando-se o modelo de dispersão de tanques em série, observa-se uma redução do número de tanques com a diminuição da velocidade espacial e aumento da pressão, confirmando o maior afastamento do modelo "plug-flow" nestas condições.

Para facilitar os estudos de processo, aproximando o desempenho das unidades do CENPES do obtido em unidades industriais de HDR, foram propostas as seguintes mudanças:

- a) Inversão no sentido de fluxo, garantindo o molhamento completo do catalisador e máxima eficiência de contato.
- b) Aumento da altura do leito catalítico, trabalhando com maiores vazões de líquido e diminuindo os problemas de dispersão axial.

COOPERAÇÃO

A parte experimental deste trabalho foi realizada em conjunto com o Instituto Francês de Petróleo (IFP), na pessoa dos técnicos A. Billon, P.H. Bigéard, J.P. Peries, A. Auffret e M. Aussilous que participaram da preparação e execução dos testes.

REFERÊNCIAS

- (1) SATTERFIELD, Charles N. Trickle-bed reactors, AICHE Journal, 21(2): 209-228, março 1975.
- (2) MEARS, David E. The role of liquid holdup and effective wetting in the performance of trickle-bed reactors. Chem. Reaction Eng. II, Adv in Chem. Ser., 133: 218-227, 1974.
- (3) HENRY, H. Clarke & Gilbert, John B. Scale-up of pilot plant data for catalytic hydroprocessing. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 2(3): 328-334, 1973.
- (4) GIERMAN, H. Design of laboratory hydrotreating reactors: scaling down of trickle-flow reactors. SYMPOSIUM ON CATALYST PERFORMANCE TESTING, Vlaardingen, 28-29/03/88, Anais. Holanda, 1988, 69-78.
- (5) DE BRUIJN, Arie. Testing of HDS catalysts in small trickle-phase reactors. PROC. INT. CONGR. CATAL. 6th, Londres, 1976, Anais, V.2, 951-964.
- (6) VAN KLINKEN, J. & Van Dongen, R.H. Catalyst dilution for improved performance of laboratory trickle-flow reactor. Chem. Eng. Sci., 35: 59-66, 1980.
- (7) STORER, Roberta A. et alii. Annual Book of ASTM Standards, Easton, U.S.A., 1988, V.05:02, 651-652.

- (8) WIND, M. et alii. Upflow versus downflow testing of hydrotreating catalysts. SYMPOSIUM ON CATALYST PERFORMANCE TESTING, Vlaardingen, 28-29/03/88, Anais. Holanda, 1988, 29-42.
- (9) LEVENSPIEL, Octave. The chemical reactor omnibook. Corvallis, Oregon, OSU Book Stores, Inc., julho 1984.

GRÁFICO 1 - REMOÇÃO DE N X TEMP.
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

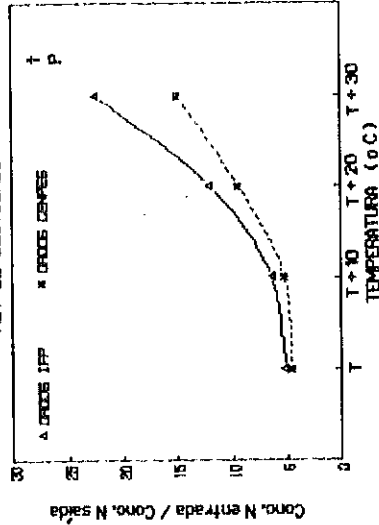


GRÁFICO 2 - REMOÇÃO N X TEMPO ESPACIAL
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

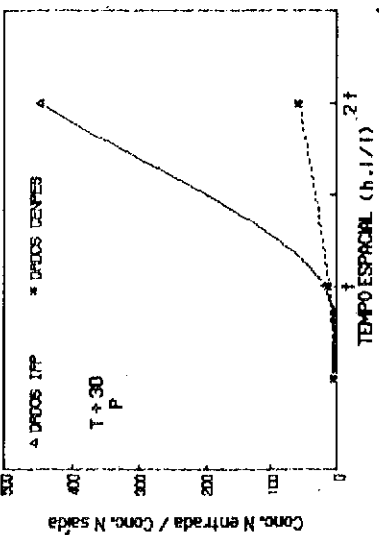


GRÁFICO 3 - REMOÇÃO DE N X PRESSÃO H2
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

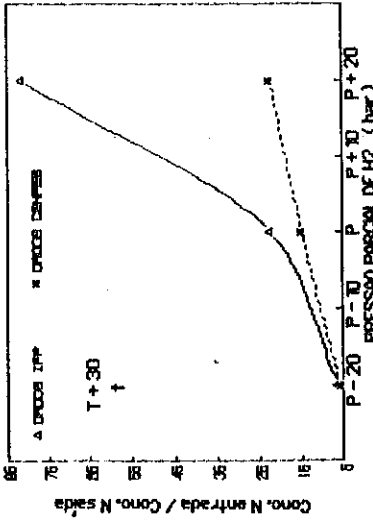


GRÁFICO 4 - CONV. DE AROM. X TEMPERATURA
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

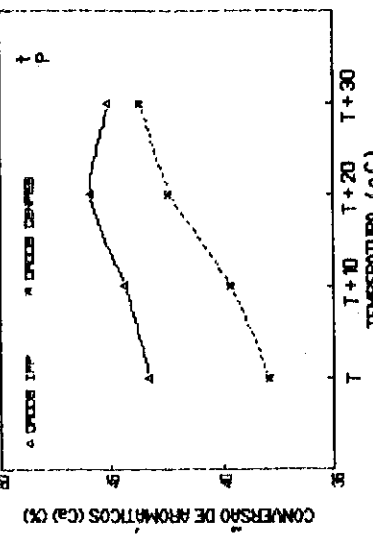


GRÁFICO 5 - CONV. AROM. X TEMPO ESPACIAL
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

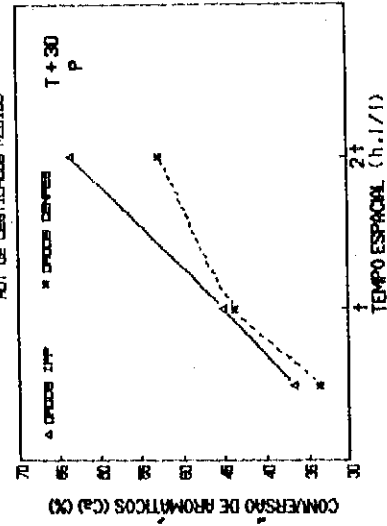


GRÁFICO 6 - CONV. DE AROM. X PRESSÃO H2
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

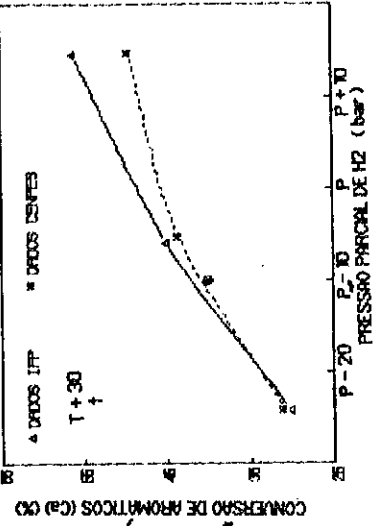


GRÁFICO 7 - AJUSTE DO MODELO DE BONDÍ
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS

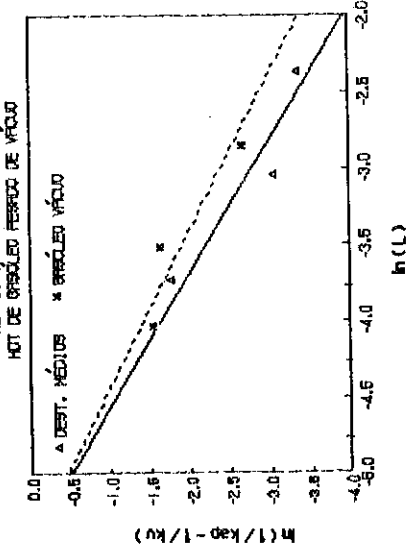
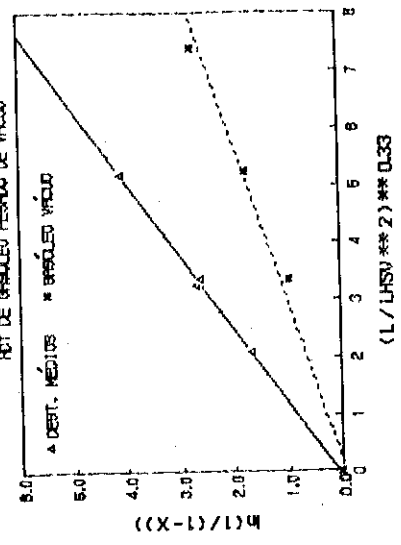


GRÁFICO 8 - MODELO DE HENRY E GILBERT
HOT DE DESTILADOS MÉDIOS



AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO:
TESTE DE PENEIRAMENTO COM CARGA REAL

- . Bruno Zeemann do Pinho¹
- . Sílvio José Vieira Machado¹
- . Ricardo Drolhe Montauray Pimenta¹
- . Guilherme Luis Monteiro de Souza²
- . Arnaldo da Costa Faro Jr.²

RESUMO

No presente trabalho, apresenta-se um teste de avaliação de catalisadores de HDT, em unidade de bancada, com carga real, a nível de peneiramento. Utilizou-se um reator tubular em regime de leito gotejante, em modo isotérmico a uma pressão de 50 kgf/cm². A carga utilizada é uma fração de destilação à vácuo de petróleo e foram avaliados catalisadores de Ni-Mo, Co-Mo e regenerados de um mesmo catalisador virgem, tendo-se verificado que a atividade relativa para HDS seguiu a ordem Co-Mo Ni-Mo e, para HDN, Ni-Mo Co-Mo. Nos catalisadores de Ni-Mo estas atividades foram proporcionais ao teor de fase ativa e nos catalisadores regenerados à área específica.

ABSTRACT

A screening test for the evaluation of hydrotreating catalysts is presented, which employs a small-scale trickle-flow reactor. A petroleum vacuum distillate was used as the feed in the evaluation of commercial Co-Mo and Ni-Mo type catalysts, as well as of regenerated catalysts that had been previously used in industrial HDT units. The activity for HDS was larger for the Co-Mo catalyst but Ni-Mo catalysts were more active for HDN. Relative weight activities for HDN increased markedly with increasing active phase loading in the Ni-Mo series but decreased slightly for the HDS reaction. Recovery of activity with the regenerated catalyst was proportional to surface area recovery.

1. INTRODUÇÃO

Nos projetos de desenvolvimento de catalisadores, nos estudos de regeneração e na seleção de catalisadores comerciais, é de suma importância a existência de um esquema adequado para avaliação de desempenho.

Este esquema, além de testes de longa duração, que empreguem a própria carga a ser utilizada na unidade industrial a que se destina o catalisador, com varredura de uma faixa ampla de condições operacionais, deve contemplar, também, testes rápidos, que permitam avaliar um grande número de catalisadores por unidade de tempo, empregando uma carga padronizada e quantidade pequena de catalisador, compatível com a preparação de catali-

¹ ENGENHEIRO DE PROCESSAMENTO - PETROBRÁS/CENPES - Div. Catalisadores

² QUÍMICO DE PETRÓLEO - PETROBRÁS/CENPES - Div. Catalisadores

sadores em escala de laboratório. Tais testes rápidos podem ser denominados testes de peneiramento, já que visam, fundamentalmente, rejeitar as amostras de baixo desempenho a reter as mais promissoras para uma avaliação mais apurada.

Para maior confiabilidade dos resultados obtidos, em termos de previsão de desempenho do catalisador, deve-se escolher uma carga e condições operacionais próximas às empregadas industrialmente. No caso específico de avaliação de catalisadores para hidrotreatamento de destilados médios e pesados de petróleo, isto significa que o regime de escoamento, tanto no reator industrial, como no experimental, é do tipo leito gotejante. Por outro lado, os requisitos de rapidez do teste e emprego de pequena massa de catalisador implicam na escolha de um reator de pequeno porte para realização do teste de atividade. Sabe-se (1,2), no entanto, que efeitos hidrodinâmicos e de transferência de massa e calor são especialmente graves neste tipo de sistema e podem obscurecer a distinção de desempenho entre catalisadores. Logo, o teste de peneiramento deve ser cuidadosamente planejado, de forma a minimizar estes efeitos.

No presente trabalho, descrevem-se o reator de bancada e o procedimento experimental desenvolvidos na Divisão de Catalisadores do CENPES para avaliação de catalisadores de hidrotreatamento de destilados médios de petróleo. Demonstra-se a validade do teste através de um estudo cinético de reações de hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitração (HDN) e hidrodesaromatização (HDA) de um óleo "spindle" e da avaliação de diversos catalisadores comerciais contendo diferentes componentes ativos (Ni-Mo e Co-Mo) e teores destes componentes.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

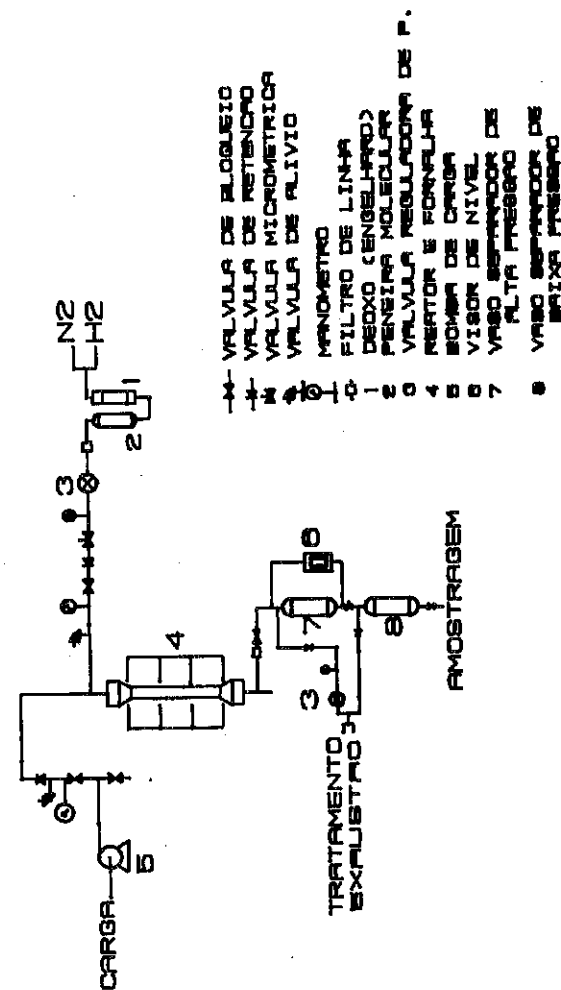
2.1. EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTOS

A unidade de bancada, mostrada na figura 1, possui um "hold up" de 160 ml (incluindo reator carregado), uma pressão máxima de trabalho de 70 kgf/cm² e uma faixa de vazão de carga de 16 a 160 ml/h. O reator consiste de um tubo de aço inox com diâmetro interno de 2,24cm, poço de termopar com diâmetro externo de 0,318cm e um volume útil de aproximadamente 300 ml.

Os testes foram realizados com fluxo descendente em regime de leito gotejante, operando em modo isotérmico, com o leito catalítico diluído a 1:1, em volume, com carbeto de silício (24 a 48 mesh), e uma massa de 45g de catalisador.

Diluiu-se o leito catalítico para minimizar a ocorrência de efeitos hidrodinâmicos e de transferência de massa e calor, bem como favorecer uma

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA UNIDADE DE BANCADA



melhor homogeneidade da temperatura e da distribuição de fluxo no leito.

O recheio da zona de pré-aquecimento do reator era composto por duas camadas de areia, a primeira com granulometria de 8 a 12 mesh e a segunda com 12 a 48 mesh e a zona de saída do leito com a mesma granulometria em ordem inversa.

A areia utilizada foi tratada com uma solução de água régia por 48 horas, lavada com água desmineralizada a pH 7,0, e posteriormente calcinada a 800°C por 3 horas.

Sulfetava-se o catalisador utilizando Spindle hidrogenado (dopado com CS₂ numa concentração de 1% em peso de enxofre) em dois patamares de temperatura (250°C e 320°C) seqüenciais na pressão de balanço.

O tempo de estabilização foi determinado pelo acompanhamento da análise de densidade e o tempo de balanço arbitrado em 2 horas por razões operacionais.

A seguir, são apresentadas as condições operacionais exploradas nos testes realizados.

- Pressão (kgf/cm ²)	50, 40, 30
- Temperatura (°C)	280, 300, 320, 350
- LHSV (1/h)	2,2; 1,8; 1,5
- R H ₂ /HC (N1/1)	600

2.2. ANÁLISES

A quantidade de produto gerado durante um balanço (período de recolhimento de produto para análise) é limitada, pois o teste em questão é realizado em uma unidade de bancada e tem por objetivo ser rápido. Logo, o volume disponível para as análises de acompanhamento é pequeno, e estas devem possibilitar um máximo de informações com tempo de resposta mínimo e precisão adequada.

As seguintes análises de acompanhamento foram realizadas:

- Teor de Enxofre (fluorescência de raio X, ASTM D-2622),
- Nitrogênio Total (Kjedahl - Norma 1197 A e Dohrman),
- Densidade 20/4 (ASTM D-4052),
- Índice de Refração (MB-981),
- Viscosidade 37,8°C e 98,9°C (MB-293) e
- Ponto de Anilina (MB-299)

As análises baseadas em propriedades físicas (densidade, índice de refração, viscosidade e ponto de anilina) permitem aferir a qualidade do produto obtido e sua modificação em relação à carga. Esta modificação está basicamente relacionada à saturação de compostos aromáticos presentes.

A remoção de compostos nitrogenados e sulfurados foi verificada através das análises dos teores de nitrogênio (N) e enxofre (S) da carga e do produto. A percentagem de carbono aromático foi calculada pelo método de RIASI (3), estimando-se o peso molecular através de uma correlação apresentada por RIASI (4) (densidade 20/4 - viscosidade 37,8°C).

2.3. CATALISADORES E CARGA

A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas e químicas dos catalisadores utilizados nos testes iniciais (A) e nos testes de avaliação (B, C, D, E e F). As amostras C e D correspondem ao catalisador E, após utilização industrial e regeneração "ex-situ".

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS CATALISADORES

Catalisador	A	B	C	D	E	F
Forma	E	Q	E	E	E	E
Diâmetro (mm)	1/16	1/16	1/16	1/16	1/16	1/16
Comprimento (cm)	0,33	0,50	0,46	0,46	0,46	-
% NiO	3,7	4,0	3,2	3,2	3,2	-
% CoO	-	-	-	-	-	3,9
% MoO ₃	15,0	19,5	17,5	17,5	17,5	13,0
S (m ² /g)	207	190	163	128	165	276
VP (cm ³ /g)	0,55	0,43	0,38	0,36	0,39	0,62

Obs.: S - área específica pelo método BET de 1 ponto e
VP - volume de poros por porosimetria de mercúrio
Forma: E - extrudado; Q - quadralobe

A carga utilizada foi um corte de destilação a vácuo de uma unidade de lubrificantes (Spindle destilado transformador REDUC), por ser este razoavelmente estável e ter boa repetibilidade em suas propriedades (teor de S, N, densidade, viscosidade, etc.).

TABELA 2 - RESUMO DAS PROPRIEDADES DA CARGA - SPINDLE

Análises	
Densidade d ₂₀ /4	0,8976
Destilação ASTM (°C)	
5%	345
50%	356
95%	380
Teor de S (% peso)	2,60
Teor de N (ppm)	455
Índice de refração (20°C)	1,5033
Viscosidade (cst 37,8°C)	12,49
Ponto de Anilina (°C)	70,6

3. RESULTADOS

3.1. TESTES PRELIMINARES

A Tabela 3 apresenta os resultados das corridas realizadas, mostrando que a sistemática de teste e a unidade possibilitaram uma boa repetibilidade e boa estabilidade (vide esquema abaixo).

Análise	Corrida/Teste
Repetibilidade	01/02,05/03,04/02 - 02/01,04/03,05/01
Estabilidade	02/02,02/03 - 04/03,04/04 - 05/01,05/02

Note-se que cada corrida corresponde a um inventário diferente do mesmo catalisador (A).

TABELA 3 - RESULTADOS DAS CORRIDAS PRELIMINARES

CORRIDA	TESTE	TEMPERATURA (°C)	%Xs	%Xn	%Xa
01	02	300	30	10	9
02	01	350	75	29	17
02	02	350	72	31	20
02	03	350	73	31	19
04	01	300	31	17*	7
04	02	300	29	0*	6
04	03	350	73	29	20
04	04	350	72	29	20
05	01	350	77	31	25
05	02	350	74	33	22
05	03	300	33	5	8

Condições Operacionais: Pressão = 50 kgf/cm²
LHSV = 2 l/h
R H₂/HC = 600 Nl/l
Catalisador E.

* Resultados incoerentes devido a possíveis erros analíticos e/ou operacionais.

%X - Conversão: s-enxofre; n-nitrogênio; a-aromáticos

O teste em branco, no qual repetiu-se o carregamento adotado, somente substituindo o catalisador por esferas de vidro de 0,16 cm de diâmetro, mostrou que não houve influências significativas do sistema sem catalisador no resultado das corridas.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos no levantamento cinético para reações de HDS, HDN e HDA.

Empregando-se um ajuste não-linear tipo Marquart (5) com todos os pontos, levantaram-se os parâmetros cinéticos mostrados na Tabela 7, admitindo-se um modelo tipo lei de potência dado por:

$$r = k (1 - x)^n p_H^m \quad (1)$$

onde r representa as taxas de HDS, HDN ou HDA, x, as conversões de S, N

ou aromáticos, k , as constantes de velocidade correspondentes e p_H a pressão parcial de hidrogênio.

TABELA 4 - RESULTADOS DAS CORRIDAS PARA O LEVANTAMENTO CINÉTICO

CORRIDA	TESTE	LHSV (1/h)	PRESSÃO (kgf/cm ²)	TEMPERATURA (°C)	%S	%N	%A
06	01	1,79	50	280	20	8	4
06	02	1,79	50	320	50	13	12
06	03	1,79	50	350	78	36	22
06	04	1,79	40	320	53	9	12
06	05	1,79	30	280	20	2	5
06	06	1,79	30	320	51	5	11
06	07	1,79	30	350	75	18	16
07	01	2,22	50	320	47	11	12
07	02	1,79	50	320	48	13	13
07	03	1,50	50	320	54	14	14

Obs.: %X - Conversão: s-enxofre; n-nitrogênio; a-aromáticos.

Os desvios observados no cálculo das ordens de reação para enxofre, nitrogênio e aromáticos foram relativamente grandes, aproximadamente 0,4, o que sugere que os pontos de variação da velocidade espacial foram próximos, ou seja, a faixa de variação não foi suficiente para obterem-se resultados com melhor precisão. Os valores médios encontrados, no entanto, estão dentro da faixa reportada na literatura (6,7).

TABELA 5 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA REAÇÕES DE HDS, HDN e HDA

	HDS	HDN	HDA
n	1,8	1,4	1,2
m	0	2	0
Ea(kcal/mol)	26	21	13

Obs.: n e m - referem-se aos expoentes da expressão (1).

Ea - energia de ativação aparente.

As energias de ativação para remoção de enxofre e nitrogênio concordam com os valores da literatura (6), enquanto o valor para aromáticos apresenta-se inferior (6). Isto pode significar uma falta de confiabilidade das correlações utilizadas para o cálculo do teor de aromáticos.

No caso do efeito da pressão parcial de hidrogênio, as ordens de reação encontradas para HDS e HDA foram nulas. Isto está de acordo com observações da literatura no caso do enxofre (7), porém não no caso dos aromáticos (6), possivelmente devido ao mesmo fator mencionado no parágrafo anterior. A forte dependência da taxa de remoção de nitrogênio com a pressão

parcial de hidrogênio já foi relatada anteriormente (7). O teste de repetibilidade apresentou bons resultados durante as corridas para o levantamento cinético (Tabela 4 - 06/02 vs 07/02).

3.2. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

Tratando-se de um teste de peneiramento, apenas um conjunto de condições experimentais foi empregado na avaliação dos catalisadores:

- Pressão total no reator = 50 kgf/cm²
- Temperatura do leito catalítico = 350°C
- Velocidade espacial mássica = 2,3h⁻¹

A relação hidrogênio/carga foi fixada em 600 Nl/l, o que assegura níveis adequados de hidrogênio na saída do leito catalítico e que a pressão parcial de hidrogênio não varie significativamente ao longo do mesmo.

Empregando-se a expressão (1), os dados obtidos para conversão de enxofre, nitrogênio e aromáticos foram convertidos em constantes de velocidade, admitindo-se que as ordens de reação sejam as mesmas para os diversos catalisadores.

Tomando-se o catalisador A como padrão, exprimiram-se as constantes de velocidade em termos de uma Atividade Relativa Mássica (ARM), ou seja, a razão percentual entre as constantes de velocidade, por massa de catalisador, obtidas para um dado catalisador e o padrão. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.

Analisando-se os dados desta tabela, verifica-se que a atividade para HDS do catalisador de Co-Mo (Amostra F) foi superior à dos catalisadores virgens de Ni-Mo (A, B e E), observando-se o oposto nas reações de HDN. Este comportamento está perfeitamente de acordo com o que se conhece a respeito das atividades relativas destes catalisadores (8).

TABELA 6 - RESULTADOS DE AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

Catalisador	HDS	ARN HDN	HDA
A	100	100	100
B	90	215	137
C	70	144	93
D	43	44	80
E	97	150	110
F	117	76	93

Obs.: S - Área específica pelo método BET de 1 ponto e
ARM - Atividade relativa em base mássica.

Além disso, a atividade para HDN dos catalisadores de Ni-Mo cresceu com o teor de componentes ativos (B e A), o que também está de acordo com os dados disponíveis na literatura (9).

Como seria de se esperar, a atividade de amostras da série C, D, E, oriundas do mesmo catalisador virgem E, cresceu proporcionalmente à sua área específica, em todas as reações.

O teste de peneiramento proposto, portanto, mostrou-se sensível a diferenças de atividade e seletividade entre os catalisadores, produzindo resultados coerentes com a prática industrial na área de hidrotreatamentos.

Cabe ressaltar, que uma análise de acordo com critérios publicados (10,11) indicou que a interferência de limitações hidrodinâmicas (efeitos de parede, dispersão axial, distribuição radial e distribuição de fluxo) pode ser desprezada para as dimensões do reator, esquema de diluição do catalisador e condições experimentais empregados.

4. REFERÊNCIAS

- (1) CARRUTHERS, J.D. & DICAMILLO, D.J. Pilot Plant testing of Hydrotreating Catalysts: Influence of Catalyst Condition, bed Loading and Dilution. Appl. Catalysis, 43:253, 1988.
- (2) DE WIND, W., PLANTENGA, F.L., HEINERMAN, J.J.L. & HOMAN FREE, H.W. Upflow versus Downflow testing of Hydrotreating Catalysts. Appl. Catalysis, 43:239, 1988.
- (3) RIASI, M.R. & DAUBERT, E. Prediction of the Composition of Petroleum Fractions. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19:289, 1980.
- (4) RIASI, M.R. & DAUBERT, E. Characterization Parameters for Petroleum Fractions. Ind. Eng. Chem. res., 26(4): 755-759, 1987.
- (5) HIMMENBLAU, D.M. Process Analysis by Statistical Methods. USA, John Wiley & Sons, Inc., 1970. 401p.
- (6) GALIASSO R. et alii Hydrotreatment of Cracked Light Gas Oil. Catal. Rev. Sci. Eng., 26(384):445-480, 1984.
- (7) DUFRESNE, P et alii New Developments in Hydrocracking: Low Pressure High-conversion Hydrocracking. catalysis Today, 1:367-384, 1987.
- (8) McCULLOCH, D.C. Catalytic Hydrotreating in petroleum Refining. Appl. Ind. Catalysis, 1:69, 1983.
- (9) NOOY, F.M., LEE, S.L. & YOES, J. R. Applications of Ketjenfine-840. In: Ketjen Catalysis Symposium 86, Scheveningen, Holanda, 1986, p.H-3.
- (10) MEARS, D.E. The Role of Axial Dispersion in Trickle-flow Laboratory Reactors. Chem. Eng. Sci., 26:361-1366, 1971.
- (11) HERSKOWITZ, M. & SMITH, J.M. Liquid Distribution in Trickle-bed Reactors. AIChE Journal, 24 (3): 439-454, 1978

EFEITO DA PRESENÇA DE OLEFINAS NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO SOBRE CATALISADORES DE Ni-Mo/Al₂O₃

. José Luiz Zotin¹
 . Sheila G. Almeida¹
 . Arnaldo C. Faro Jr.¹

RESUMO

A hidrodessulfurização do tiofeno sobre catalisadores de Ni-Mo/Al₂O₃ foi estudada quanto ao efeito da presença de cicloexeno na taxa de reação e atividade relativa numa série de catalisadores contendo diferentes teores de fase ativa. Verificou-se que o cicloexeno inibe sensivelmente a taxa de HDS do tiofeno, não se verificando, entretanto, o efeito inverso. Este comportamento pode ser explicado através da adsorção competitiva de olefina e tiofeno nos sítios de hidrogenólise. As taxas iniciais de reação puderam ser adequadamente expressas por um modelo simples tipo Langmuir-Hinshelwood. A presença de olefina levou a uma alteração de atividade relativa na série de catalisadores, quando comparado ao HDS do tiofeno puro, provavelmente relacionada a uma modificação na natureza dos sítios catalíticos, favorecendo a adsorção do cicloexeno em relação à adsorção do tiofeno com o aumento do teor de fase ativa.

ABSTRACT

The hydrodesulfurization on thiophene over Ni-Mo/Al₂O₃ was studied with respect to the influence of cyclohexene on the rate of HDS and relative activity for a series of catalysts with different active phase loadings. There was a clear inhibition of the initial rate of HDS of thiophene by the olefin; however, the opposite effect could not be observed. This behavior suggests a competitive adsorption of thiophene and olefin in the hydrogenolysis sites of the catalyst surface. The initial reaction rates could be explained by a simple Langmuir-Hinshelwood kinetic model. The presence of olefin led to a change in the relative activity of the catalysts, probably due to a change in the character of the active sites with increasing active phase loading favouring the adsorption of cyclohexene.

1. INTRODUÇÃO

A hidrogenólise do tiofeno a pressões baixas e moderadas tem sido extensivamente utilizada como reação modelo na avaliação de catalisadores de hidrotreatamento, por ser uma reação simples e considerada representativa das reações de remoção de enxofre de frações de petróleo⁽¹⁾. Nestes catalisadores, além da atividade para hidrogenólise, é interessante também avaliar a atividade para hidrogenação, uma vez que esta reação desempenha importante papel nas reações de hidrodessulfurização, saturação de aromáticos e na própria hidrodessulfurização. Broderick e Gates⁽²⁾, por exem-

plo, admitem duas possíveis rotas para o mecanismo de HDS do dibenzotiofeno: uma em que ocorre a hidrogenólise diretamente, produzindo bifenil, e outra em que se tem, primeiro, a hidrogenação de um dos anéis benzênicos seguida da remoção do enxofre e originando cicloexilbenzeno.

A atividade de hidrogenação pode ser avaliada a partir do grau de hidrogenação dos produtos de hidrogenólise do tiofeno⁽³⁾, ou seja, a partir da relação butanos/butenos. Outros autores^(4,5) fazem uso da hidrogenação do cicloexeno simultaneamente ao HDS do tiofeno. Prada Silvy et alii⁽⁶⁾ estudaram a influência do tiofeno e H₂S na taxa de hidrogenólise do tiofeno, utilizando uma carga mista com cicloexeno. Constataram que as duas reações se passam em sítios distintos e que, com baixas concentrações de tiofeno e H₂S, a presença de olefina não alterava a taxa de reação de tiofeno.

Alguns resultados preliminares obtidos em nosso laboratório indicaram, entretanto, haver um decréscimo na taxa de hidrogenólise do tiofeno na presença de cicloexeno. Além disso, a presença de cicloexeno causou uma modificação sensível de atividade relativa, numa série de catalisadores testados, o que levanta dúvidas sobre a validade da utilização deste tipo de carga mista, para medida de atividade de catalisadores na hidrogenólise do tiofeno. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de analisar mais detalhadamente a influência de olefina na atividade de hidrogenólise do tiofeno, a pressões moderadas, bem como comparar resultados de avaliação de catalisadores obtidos na presença ou não de cicloexeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 CATALISADORES

Os dados de caracterização dos catalisadores estudados são mostrados na Tabela 1.

A amostra I era um catalisador comercial e foi empregado na implantação do teste de avaliação e estudo cinético. Os catalisadores A, B e C foram preparados no CENPES.

Para a medida de atividade, as amostras foram moídas na faixa de $-0,25+0,177\text{mm}$ e previamente secadas em estufa a 393 K por 2 horas.

2.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

O esquema da unidade de avaliação catalítica é mostrado na Figura 1.

O catalisador, com massa na faixa de 0,3 a 1 g e diluído com 2 g de areia tratada de igual granulometria, era colocado no reator e secado por 1 hora em fluxo de H₂. A sulfetação era realizada a 6,8 bar e 673 K por 2 horas com um patamar intermediário de 503 K por 1 hora. Empregou-se, como

TABELA 1 - DADOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Catalisador	NiO ⁽¹⁾ (%p)	MoO ₃ ⁽¹⁾ (%p)	p ⁽¹⁾ (%p)	Área Esp. ⁽²⁾ (m ² .g ⁻¹)
I ⁽³⁾	3,7	18,0	2,6	204
A	2,1	10,5	1,0	210
B	3,0	14,5	2,1	170
C	3,6	17,5	2,5	152

(1) - Determinados por espectrometria de emissão de plasma

(2) - Determinado pelo método BET de um ponto

(3) - $\text{SO}_4 = 1,1\%p$

agente sulfetante, uma solução de 2%p de CS₂ em n-hexano, a uma vazão de 20 ml.h⁻¹ e 170 ml.min⁻¹ CNTP de hidrogênio. Após a sulfetação, a temperatura era baixada até 443 K, quando era interrompida a alimentação de carga líquida e despressurizada a unidade. O reator era resfriado até a temperatura ambiente em fluxo de H₂ e, então, bloqueado e mantido sob 34 bar de H₂ durante a noite. O procedimento de reação se iniciava com a lenta despressurização do reator e o aquecimento até 443 K, quando se injetava a carga de reação e ajustava-se a pressão. A temperatura era, então, lentamente elevada àquela estabelecida para o teste. Eram realizadas amostragens periódicas do efluente do reator, de forma a verificar, tanto a estabilidade da unidade, quanto do catalisador. A análise do efluente, assim como da carga, era feita por cromatografia em fase gasosa. A carga de reação era composta de 2,65%p de tiofeno e 10%p de

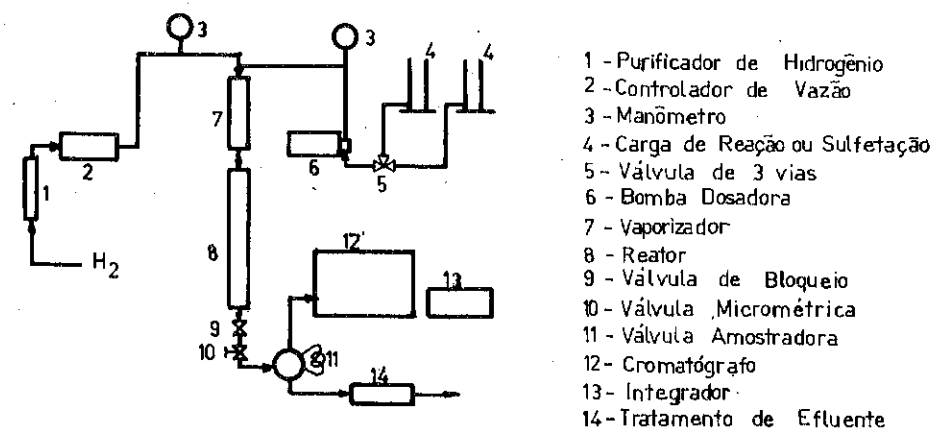


Figura 1 - Esquema da Unidade de Avaliação Catalítica

cicloexeno em n-hexano. Alguns testes foram realizados com carga sem cicloexeno.

Os parâmetros operacionais utilizados mantiveram-se dentro das seguintes faixas: temperaturas de 503 a 543 K; pressões de 6,8 a 20,4 bar; fator tempo de 36 a 506 g.h/mol_{tiofeno} e relação H₂/tiofeno de 133 a 354 mol/mol.

3. RESULTADOS

3.1 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL E TEMPERATURA

Em condições livres de limitações difusionais internas e externas, analisou-se a influência da velocidade espacial na conversão de tiofeno e cicloexeno. Os testes foram realizados à temperatura de 523 e 20,4 bar de pressão total. A relação H₂/tiofeno manteve-se em torno de 202 mol/mol, sendo que a velocidade espacial foi modificada, tanto pela alteração das vazões, como da massa de catalisador. Todos estes ensaios foram realizados com a carga mista (contendo olefina).

Aos dados de conversão de tiofeno e cicloexeno, procurou-se ajustar um modelo cinético que permitisse calcular adequadamente a taxa inicial de reação. Apesar da complexidade de alguns modelos cinéticos apresentados na literatura (7), constatamos que, nessas condições, ambas as reações podem ser descritas por um modelo de primeira ordem, como mostra a Figura 2.

A energia de ativação, determinada na faixa de 503 a 543 K, apresentou valores de 133 e 111 kJ/mol para a hidrogenólise do tiofeno e hidrogenação do cicloexeno, respectivamente. O valor da energia de ativação na

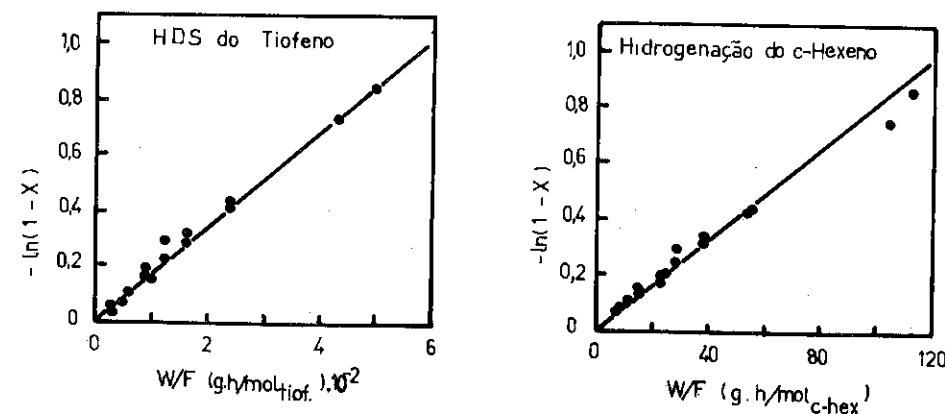


Figura 2 - Efeito da Velocidade Espacial, segundo um Modelo Primeira Ordem

hidrogenólise do tiofeno concorda com os dados de Bouyssieres et alii (8) que encontraram, para reação à pressão atmosférica, valores de 83 até 134 kJ/mol, em função da temperatura de calcinação dos catalisadores. Machado (9) encontrou um valor de 140 kJ/mol para reação conduzida a 40 bar. Para a hidrogenação do cicloexeno, não foram encontrados dados na literatura para a reação sobre catalisadores sulfetados.

3.2 EFEITO DA RELAÇÃO H₂/TIOFENO E PRESSÃO TOTAL

O efeito da relação H₂/tiofeno e da pressão total são mostrados nas tabelas 2 e 3, respectivamente, onde as taxas iniciais para a hidrogenólise do tiofeno, calculadas segundo o modelo de primeira ordem, foram determinadas na presença ou não de cicloexeno.

TABELA 2 - INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO H₂/TIOFENO¹

Relação H ₂ /tiofeno (mol/mol)	Pressões Parciais (bar)			Taxa Inicial de reação (mol.g ⁻¹ .h ⁻¹).10 ³		
	H ₂	Tiofeno	c-Hexeno	HDS ²	HDS ³	HID ⁴
133	15,7	0,114	0,532	2,67	1,93	8,17
202	17,0	0,081	0,380	3,52	2,19	10,2
271	17,7	0,064	0,298	3,82	2,83	11,5
354	18,2	0,052	0,244	3,88	2,71	13,0

- 1 - Condições operacionais: T=523 K, P=20,4 bar, W/F=171 g.h.mol⁻¹ e W=1g
- 2 - Hidrogenólise do tiofeno, carga com 2,6% de tiofeno em n-hexano
- 3 - Hidrogenólise do tiofeno, carga com 2,6% de tiofeno, 10% de c-hexeno em n-hexano
- 4 - Hidrogenação do c-hexeno com a carga de 3

TABELA 3 - EFEITO DA PRESSÃO TOTAL¹

Pressão Total (bar)	Pressões Parciais (bar)			Taxa Inicial de Reação (mol.g ⁻¹ .h ⁻¹).10 ³		
	H ₂	Tiofeno	c-Hexeno	HDS ²	HDS ³	HID ⁴
6,8	5,66	0,028	0,129	2,16	1,78	7,90
13,6	11,3	0,057	0,259	2,84	1,78	8,58
20,4	17,0	0,085	0,388	3,33	1,68	10,0

- 1 - Condições operacionais: T= 523 K, rel. H₂/tiof.=202 mol/mol
- 2, 3 e 4 - Vide Tabela 2.

Das Tabelas 2 e 3, pode-se observar, inicialmente, um sensível decréscimo na taxa de hidrogenólise do tiofeno na presença de cicloexeno, indicando uma competição por sítios comuns às reações de hidrogenólise e

hidrogenação. O efeito da relação H_2 /tiofeno na hidrogenólise foi semelhante em ambos os casos, atingindo-se um patamar para relações maiores que 270 mol/mol. O mesmo não ocorreu com a taxa de hidrogenação do cicloexeno que mostrou-se crescente.

Com relação ao efeito da pressão total, observa-se que a presença da olefina fez com que a taxa de hidrogenólise se mantivesse constante, mesmo após a pressão ter sido aumentada de um fator 3, enquanto, na ausência de cicloexeno, a taxa se manteve crescente, como esperado. A taxa de hidrogenação da olefina foi crescente com o aumento da pressão total.

Analisando ainda as Tabelas 2 e 3, constata-se que o comportamento observado das taxas iniciais não pode ser adequadamente explicado pelo modelo de primeira ordem derivado dos testes de influência da velocidade espacial, uma vez que a taxa de hidrogenólise aumenta com um decréscimo da pressão parcial de tiofeno, sugerindo uma forte inibição pela adsorção de reagentes e produtos. Dessa forma, aos dados das Tabelas 2 e 3, procurou-se ajustar modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood de forma a considerar os termos de inibição, no caso, somente dos reagentes, por se trabalhar com as taxas iniciais de reação.

Os modelos que proporcionaram os melhores ajustes são os representados pelas equações (1) e (2), para a hidrogenólise do tiofeno e hidrogenação do cicloexeno, respectivamente. A expressão cinética para o tiofeno representa adequadamente os dados obtidos na presença ou não de olefina. Os modelos em que se considerava a inibição por tiofeno da taxa inicial de hidrogenação do cicloexeno foram descartados por apresentarem constantes negativas ou ajustes piores que o obtido, assim como outros modelos testados para o tiofeno.

$$\text{Tiofeno} \quad R_{OT} = \frac{0,189 \cdot P_T \cdot P_H}{(1+73,2 \cdot P_T+5,58 \cdot P_C+0,11 \cdot P_H)^2} \quad r = 0,955 \quad (1)$$

$$\text{CCicloexeno} \quad R_{OH} = \frac{0,206 \cdot P_C \cdot P_H}{(1+22,2 \cdot P_C+0,12 \cdot P_H)^2} \quad r = 0,996 \quad (2)$$

A Figura 3 apresenta os valores de taxas iniciais experimentais e calculados conforme os modelos apresentados.

3.3 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE OLEFINA NA AVALIAÇÃO DE CATALISADORES COM DIFERENTES TEORES DE FASE ATIVA

Os catalisadores A, B e C da Tabela 1 foram avaliados quanto à ativi-

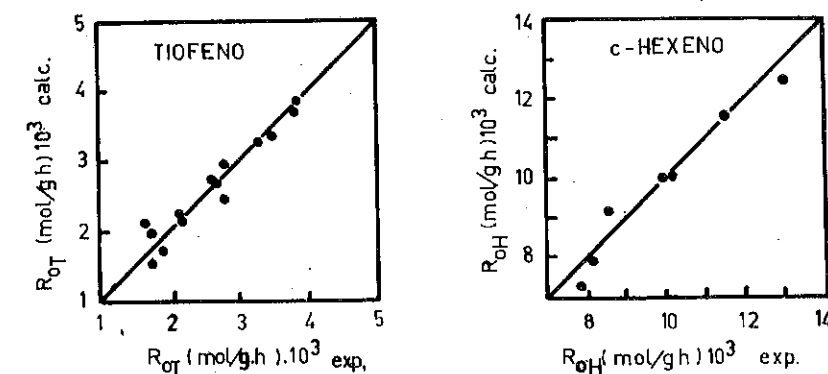


Figura 3 - Ajustes obtidos através das equações (1) e (2) para HDS do tiofeno e hidrogenação do cicloexeno. Os dados de atividade intrínseca (por unidade de área) são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - EFEITO DA PRESENÇA DE c-HEXENO NA ATIVIDADE DE CATALISADORES COM DIFERENTES TEORES DE FASE ATIVA¹

Catalisador	Teor MoO_3 (%)	Taxa Inicial Sem Olefina ²	HDS $(mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}) \cdot 10^5$ Com Olefina ²
A	10,5	2,6	2,0
B	14,5	3,3	1,9
C	17,5	3,2	-

- Condições operacionais: $T=523 \text{ K}$, $P=20,4 \text{ bar}$, $W/F=171 \text{ g.h.mol}^{-1}$, $W=1 \text{ g}$ e Relação H_2 /Tiofeno = 202 mol/mol
- Vide composição das cargas na Tabela 2

A presença de olefina levou a uma alteração na atividade relativa para HDS na série de catalisadores com diferentes teores de fase ativa.

4 - DISCUSSÃO

O modelo de primeira ordem mostrado na Fig. 1 foi observado também por alguns autores (7,10), apesar de se saber, por exemplo, que a adsorção do tiofeno e do H_2S inibem fortemente esta reação (11). Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, nesta série de experimentos, a pressão parcial de hidrogênio, por estar em grande excesso, permanece constante. Além disso, supondo que as constantes de adsorção do tiofeno e do H_2S são semelhantes e considerando que, ao longo do leito, a concentração de

H_2S aumenta às custas de um decréscimo na concentração de tiofeno, a inibição devido a estes dois compostos deve se manter aproximadamente constante, levando a um comportamento aparente de primeira ordem quando se varia apenas a velocidade espacial no reator.

O ajuste cinético obtido para a taxa inicial do tiofeno mostrou que a introdução do termo de inibição do cicloexeno representa adequadamente os dados na presença ou não de olefina. Entretanto, o modelo que melhor representa o comportamento da taxa do cicloexeno não considera a inibição pelo tiofeno. A forma da expressão cinética que melhor se adaptou aos dados (eq.(1) e (2)), característica de reações envolvendo reagentes adsorvidos em sítios idênticos, é encontrada em vários trabalhos da literatura^(1,7,11), exceto pela contribuição da adsorção do hidrogênio e do cicloexeno. Este modelo difere dos propostos por Lee e Butt⁽¹¹⁾ e Radomyski et alii⁽⁷⁾ que consideram a inibição pela adsorção de H_2 através de modelo em que o tiofeno e o hidrogênio se adsorvem em sítios ativos diferentes, sendo que os primeiros consideram uma adsorção competitiva entre tiofeno e H_2S e os outros entre H_2S e H_2 . Com relação à inibição pelo cicloexeno, cabe notar que todos os modelos encontrados na literatura não consideram a inibição dos butenos formados na reação^(1,7,11), provavelmente por estarem presentes em concentrações muito menores de olefina do que as empregadas neste trabalho. A inibição da reação pelo H_2S formado é citado na maioria dos modelos da literatura. Entretanto, não foi possível avaliarmos isto, pois foram analisados somente as taxas iniciais de reação e não se introduziu H_2S na carga de forma a se poder avaliar corretamente sua contribuição.

Os ajustes obtidos pelas equações (1) e (2) leva a crer na existência de dois sítios na superfície do catalisador, um para hidrogenação e outro para hidrogenólise. Neste último, haveria uma adsorção competitiva entre o tiofeno e a olefina, evidenciada no termo de adsorção do cicloexeno na equação (1). Isto é reforçado pelo fato de que os valores das constantes cinética e de adsorção do tiofeno são muito próximos quando o modelo da equação (1) (sem o termo de inibição pela olefina) é ajustado aos dados de taxa de tiofeno obtidos na ausência de cicloexeno. Por outro lado, o tiofeno não parece competir com o cicloexeno nos sítios de hidrogenação como pode ser visto na equação (2).

A existência de dois sítios catalíticos distintos na superfície de catalisadores de $Ni(Co)-Mo/Al_2O_3$ é largamente aceita na literatura. A interpretação da natureza e funções específicas de cada um, entretanto, apresenta divergências entre vários autores. Prada Silvy et alii⁽⁶⁾ apresentam um breve resumo das concepções mais aceitas. Assim, Yang e

Satterfield⁽¹²⁾ analisando o HDS do dibenzotiofeno, propõem a existência de vacâncias de enxofre (sítio I), às quais estaria associada as funções de hidrogenólise e hidrogenação, e de sítios ácidos de Bronsted (sítio II) associados à hidrogenólise. Segundo Désikan e Amber⁽¹³⁾, sobre catalisadores de $Co-Mo/Al_2O_3$ existiriam centros ácidos fortes, responsáveis pela hidrogenação de olefinas e que podem, em intensidade variável, ser envenenados por H_2S , tiofeno e piridina. O outro tipo de sítio estaria relacionado a centros ácidos fracos e promoveriam a hidrogenólise de compostos sulfurados. De acordo com Delmon⁽⁶⁾, as reações de hidrogenólise estariam associadas a sítios mais fortemente reduzidos na superfície do catalisador, enquanto outros, menos reduzidos, favoreceriam reações de hidrogenação. Segundo Prada Silvy et alii⁽⁶⁾, o H_2S tem uma maior afinidade pelos sítios de hidrogenólise, enquanto, nos sítios de hidrogenação, constataram uma adsorção competitiva entre tiofeno e olefina.

Nossos resultados com catalisadores $Ni-Mo/Al_2O_3$, diferem dos obtidos por Prada Silvy et alii⁽⁶⁾ os quais verificaram que a presença de 30%p de cicloexeno numa carga contendo 0,5% de tiofeno não altera a atividade para HDS de um catalisador de $Co-Mo/Al_2O_3$.

Com relação aos dados da Tabela 4, a diferença observada na atividade relativa para HDS dos catalisadores, na presença e na ausência de cicloexeno na carga, pode ser atribuída a uma modificação na natureza dos sítios catalíticos, com o aumento do teor de componentes ativos favorecendo a adsorção do cicloexeno, em relação à adsorção de tiofeno, nos sítios de HDS.

Finalizando, cabe lembrar que o uso de cargas mistas para avaliação simultânea das funções hidrogenantes e de hidrogenólise do catalisador é difundido entre vários autores⁽⁴⁻⁶⁾. Os dados apresentados neste trabalho mostram que o uso deste tipo de carga para avaliação de catalisadores de HDS deve ser feito com cuidado, uma vez que a competição dos reagentes pelos mesmos sítios catalíticos pode alterar a ordem de atividade de um grupo de catalisadores.

5 - CONCLUSÕES

A presença de olefina leva a uma sensível inibição do HDS do tiofeno, provavelmente ocasionada pela adsorção competitiva destes dois compostos nos sítios responsáveis pela atividade de HDS.

Os dados de taxa inicial de reação são adequadamente descritos por um modelo de Langmuir-Hinshelwood característico de reações superficiais entre compostos adsorvidos em sítios idênticos. A inclusão de um termo de inibição por adsorção para o cicloexeno levou a um bom ajuste das taxas iniciais de tiofeno, tanto na presença como na ausência da olefina.

O aumento do teor de fase ativa em catalisadores de hidrotratamento deve alterar a natureza dos sítios catalíticos, favorecendo a adsorção do cicloexeno, em relação à adsorção de tiofeno, nos sítios de HDS.

6 - NOMENCLATURA

F	- Vazão molar de reagente	- mol.h ⁻¹
P	- Pressão parcial inicial	- bar
R _o	- Taxa inicial de reação	- mol.g ⁻¹ .h ⁻¹
W	- Massa de catalisador	- g
W/F	- Fator tempo	- g.h.mol ⁻¹

Índices

C	- cicloexeno
H	- hidrogênio
T	- tiofeno

7 - REFERÊNCIAS

- (1) - SATTERFIELD, C.N. e ROBERTS, G.W. - AICHE. J., 14(1): 159-164, 1968.
- (2) - BRODERICK, G. e GATES, B.C. AICHE. J., 27: 663, 1981.
- (3) - CANDIA, R. et alii - Proc. 8th Int. Cong. Catal., Berlim, p.II - 375-386, 1984.
- (4) - GOBOLOS, S. et alii - J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82: 2423-2434, 1986.
- (5) - JIRATOVA, K. e KRAUS, M. - Appl. Catalysis, 27: 21-19, 1986.
- (6) - PRADA SILVY, R.; GRANGE, P. e DELMON, B. - X Simp. Ibero-Americano de Catalise, Mérida, Venezuela, Vol. 1, p. 397, 1986.
- (7) - RADOMYSKI, B.; SZCZYGIEL, J. e TRAWCZYNSKI, J. - Appl. Catalysis, 39: 25-31, 1980.
- (8) - BOYSSIERES, L. et alii - Appl. Catalysis, 23: 271-280, 1986.
- (9) - MACHADO, S.J.V. - Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989.
- (10) - LA VOPA, V. e SATTERFIELD, C.N. - J. Catal., 110: 375-387, 1988.
- (11) - LEE, H.C. e BUTT, J.B. - J. Catal., 49: 320-331, 1977.
- (12) - YANG, S.H. e SATTERFIELD, C.N. - J. Catal., 81: 168, 1983.
- (13) - DESIKAN, P. e AMBER, C. - Canad. J. of Chem., 42: 843, 1964.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓDIO EM ZEOLITOS NaNH₄Y SOBRE O PROCESSO HIDROTÉRMICO DE DESALUMINIZAÇÃO

. Aurita C.B. Leite¹
 . Ruth L. Martins¹
 . Yiu L. Lam¹
 . Sérgio T. da Costa¹

RESUMO

Foi estudada a desaluminização hidrotérmica, na modalidade de vapor autógeno, "deep bed", em zeólitos com diferentes teores de sódio, nas temperaturas de 600 e 700°C, e a diversos tempos de tratamento, monitorando-se os produtos relativamente à estabilidade térmica, cristalinidade e relação sílica/alumina estrutural. Observou-se que, para um tempo fixo de tratamento, a desaluminização foi função linear decrescente do aumento do teor de sódio do zeólito, na faixa estudada (0,5 a 4%). A desaluminização dos zeólitos foi muito eficiente nos primeiros estágios do tratamento hidrotérmico, tornando-se lenta nos tempos subsequentes da faixa estudada (30 a 240 minutos). A estabilidade térmica foi maior para as amostras com baixo teor de sódio, como consequência da maior desaluminização, porém a retenção de cristalinidade foi ligeiramente menor, para estas amostras.

ABSTRACT

Hydrothermic dealumination in "deep bed" mode was studied on zeolites with different Na₂O content at 600°C and 700°C in different times. The resulting products were monitored with respect to thermal stabilities, crystallinities and silica to alumina ratios. It was observed that the dealumination was linearly related to the Na₂O content in the zeolite, in the range of 0,5 to 4,0% of Na₂O. Dealumination was extremely efficient on the first steps of treatment, but very hard further (30 to 240 minutes). Higher stabilities were obtained for low Na₂O content samples in which the dealumination was more extensive but crystallinity retention in these samples was a rather lower.

1. INTRODUÇÃO

A desaluminização de zeólitos faujasíticos é um processo bem conhecido e foi primeiramente relatado há uns vinte anos. A literatura sobre o assunto é bem vasta (1-5) e recentemente mostrou-se crescente o interesse nestes zeólitos de alta relação sílica-alumina (SAR) estrutural, devido a sua importante aplicação no craqueamento catalítico. Vários parâmetros vão influenciar o grau de desaluminização de um zeólito, tais como relação sílica-alumina do precursor, presença de cátions metálicos

¹ Engenheiro Químico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT

(6,7) etc. No processo de desaluminização acredita-se que átomos de Al em coordenação tetraédrica saem da rede cristalina e migram para as cavidades zeolíticas como diferentes espécies. O processo de desaluminização pode ser conduzido hidrotermicamente, quimicamente, ou combinação dos dois tratamentos, sendo que as propriedades dos zeólitos ultraestabilizados, como são chamados, vão depender da natureza do processo utilizado na desaluminização.

Neste trabalho estudou-se a influência do teor de Na_2O na desaluminização hidrotérmica de zeólitos Y nas temperaturas de 600 e 700°C, em diferentes tempos, monitorando-se as propriedades dos zeólitos ultraestáveis resultantes por espectroscopia ao infravermelho (SAR), difração de raios X (cristalinidade) e por análise térmica diferencial (estabilidade térmica).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

Três precursores P1 a P3, com SAR estrutural de 5,0, e teores de Na_2O de 4,0%, 1,6% e 0,56% respectivamente foram utilizados para o tratamento hidrotérmico. Estes precursores foram obtidos por troca catiônica com uma solução de um sal de amônio, de um zeólito NaY sintetizado com SAR estrutural de $\approx 5,0$, que forneceu um teor de Na_2O de 4,0%, e trocas subsequentes com o sal de amônio de forma a serem fornecidos os teores de 1,6% e 0,56% de Na_2O .

A desaluminização hidrotérmica destes três zeólitos foi conduzida na modalidade de "deep bed" (6) utilizando-se cadinhos de forma alta com aproximadamente 5cm de altura nos quais foram colocados 10g do zeólito umedecido com 30% em peso de água desionizada. Sobre o cadinho foi colocada uma tampa com a finalidade de dificultar a saída do vapor d'água. O tratamento térmico foi conduzido em uma mufla, colocada à temperatura desejada para os experimentos (600 e 700°C), e em tempos que variaram de 30 a 240 minutos. A desaluminização em presença do vapor autógeno, "self-steaming", forneceu materiais cristalinos de alta estabilidade térmica.

2.2. EQUIPAMENTOS

Espectroscopia ao infravermelho (Perkin Elmer 283B) foi utilizada para monitorar a relação sílica-alumina dos zeólitos ultraestabilizados. As medidas foram efetuadas utilizando-se pastilhas contendo 1mg do zeólito em 300mg de KBr e observando o número de onda da vibração de estiramento simétrico da ligação O-T-O, relacionando-o com o número de átomos de alumí-

nio na rede cristalina (8). Esta técnica também foi utilizada para ilustrar as transformações estruturais decorrentes do processo de desaluminização, através da observação da região de estiramento das hidroxilas (9,10). Para tal utilizaram-se pastilhas das amostras auto suportadas e unidade de alto vácuo para o pré-tratamento ($200^\circ\text{C}/10^{-5}$ torr). A cristalinidade foi medida por difração de raios X, utilizando-se equipamento da JEOL, JDX-8P, e fonte de Cu α , 40V, 20mA.

A estabilidade térmica do zeólito ultra-estabilizado foi medida pela temperatura de colapso da rede cristalina, observada no aparelho de análise térmica diferencial da Rigaku, modelo Thermoflex.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I mostra o comportamento dos precursores face à calcinação com vapor autógeno a 600 e 700°C em tempos variados.

TABELA I

CARACTERÍSTICAS DOS PRECURSORES APÓS CALCINAÇÃO COM VAPOR AUTÓGENO

PRECURSOR	TRATAMENTO	Nº Al/C.U.*	SAR **	% CRISTALINIDADE	TEMPERATURA DE COLAPSO (°C)
P1	600°C/0,5h	42,90	6,95	99	1003
	600°C/ 1h	43,78	6,77	98	1008
	600°C/ 2h	42,81	6,97	88	1007
	600°C/ 4h	44,14	6,70	91	1006
P2	600°C/0,5h	38,17	8,06	85	1002
	600°C/ 2h	37,06	8,36	89	1020
	600°C/ 4h	34,53	9,12	92	1025
P3	600°C/0,5h	34,62	9,09	85	1032
	600°C/ 2h	34,13	9,25	83	1033
	600°C/ 4h	28,59	11,43	87	1038
P1	700°C/0,5h	40,76	7,42	102	1011
	700°C/ 1h	38,55	7,96	97	1012
	700°C/ 2h	38,17	8,06	103	1015
P2	700°C/0,5h	28,67	11,68	99	1031
	700°C/ 1h	25,77	12,9	90	1032
P3	700°C/ 2h	25,77	12,9	94	1033
	700°C/0,5h	24,65	13,56	90	1034
	700°C/ 2h	25,08	13,31	88	1042

* C.U. : Célula Unitária

** estrutural

Os dados desta Tabela mostram que o precursor com teor de Na_2O de 4,0% mesmo tratado a 700°C/2h foi resistente à desaluminização, fornecendo um SAR de 8,06, enquanto que os precursores com menos Na_2O , forneceram, para igual tratamento, SAR de ≈ 13 (estrutural), evidenciando o papel do

Na na fixação do Al na rede. Ainda relacionado com o teor de Na_2O do precursor, observa-se, através dos dados da Tabela I que, precursores com menos Na_2O mostram tendência à ligeira queda na retenção da cristalinidade, após o tratamento hidrotérmico, muito embora a temperatura de colapso da estrutura destas amostras, evidenciou um ganho considerável na estabilidade térmica.

A Figura 1 mostra a influência do tempo na desaluminização dos precursores, para o tratamento a 600°C . Observa-se que a eficiência do processo foi maior nos primeiros estágios de tratamento, tornando-se lenta posteriormente, no intervalo de tempo estudado (0,5 a 4h).

Na Figura 2 é mostrada a influência do teor de Na_2O do precursor, no processo de desaluminização, nas condições de tratamento de $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $700^\circ\text{C}/0,5\text{h}$. Nestas condições a desaluminização mostrou-se função linear decrescente com o teor de Na_2O do precursor. O grau de desaluminização para um mesmo teor de Na_2O , foi maior à temperatura mais alta (700°C vs 600°C), mesmo em tempos diferentes (4h vs 0,5h).

A Figura 3 mostra a variação da temperatura de colapso da estrutura em função do número de alumínio por célula unitária dos precursores submetidos ao tratamento de calcinação com vapor autógeno. Uma correlação linear é sugerida englobando os três precursores com diferentes teores de Na_2O numa única reta, mostrando que estruturas mais estáveis são conseguidas com o enriquecimento em silício da rede cristalina. O papel do Na na estabilidade do zeólito é refletido de uma maneira indireta, na medida que este cátion fixa o alumínio na rede, dificultando desta maneira os processos de desaluminização e posterior migração do silício que conduziriam à uma estrutura mais estável.

A Figura 4 mostra os espectros ao infravermelho, na região de vibração das ligações OH do precursor P1, com teor de Na_2O de 4,0%, e deste após tratamento hidrotérmico a $600^\circ\text{C}/0,5\text{h}$.

Zeólitos HY, obtidos pela decomposição térmica de NH_4Y exibem na região de estiramento de hidroxilas, três bandas características: 3750cm^{-1} , atribuída a grupos silanóis terminais, 3650 e 3560cm^{-1} , ambas atribuídas a hidroxilas estruturais do zeólito, sendo que a de número de onda mais alto é a responsável pela acidez de Bronsted do sólido(9). Zeólitos ultra-estáveis, além destas bandas, podem exibir outras três, uma 3710cm^{-1} atribuída a ninhos de hidroxilas, e duas outras em 3693 e 3606cm^{-1} , atribuídas a espécies de Al foram da rede, a de número de onda maior, altamente condensada, e a de número de onda menor de baixa condensação, situadas na supercavidade e na cavidade sodalítica, respectivamente (10).

A observação dos espectros da Figura 4, mostra para o precursor P1,

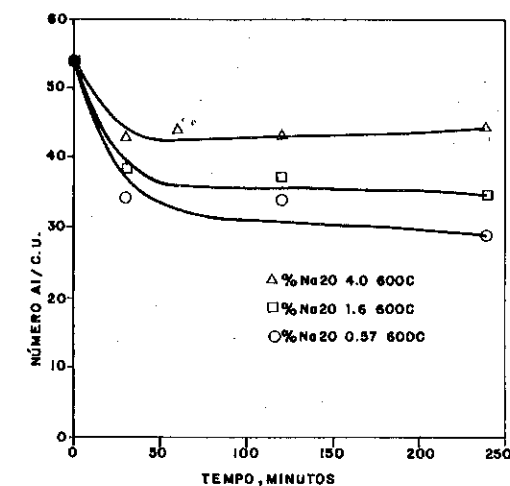


FIGURA 1-INFLUÊNCIA DO TEMPO NA DESALUMINIZAÇÃO DOS PRECURSORES P₁ A P₃ SUBMETIDOS AO PROCESSO HIDROTÉRMICO A 600°C

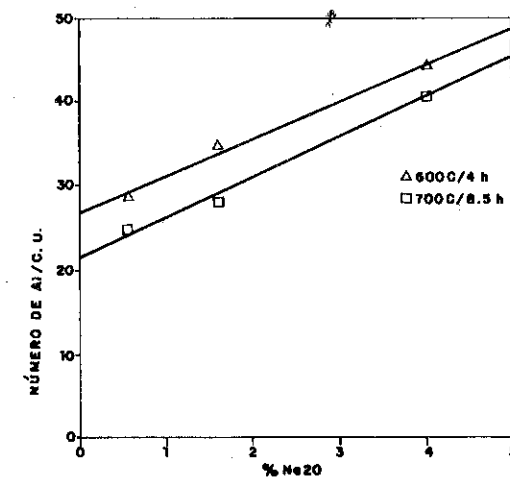


FIGURA 2-INFLUÊNCIA DO TEOR DE Na_2O NA DESALUMINIZAÇÃO DOS PRECURSORES P₁ A P₃, SUBMETIDOS A TRATAMENTO HIDROTÉRMICO A 600 E 700°C

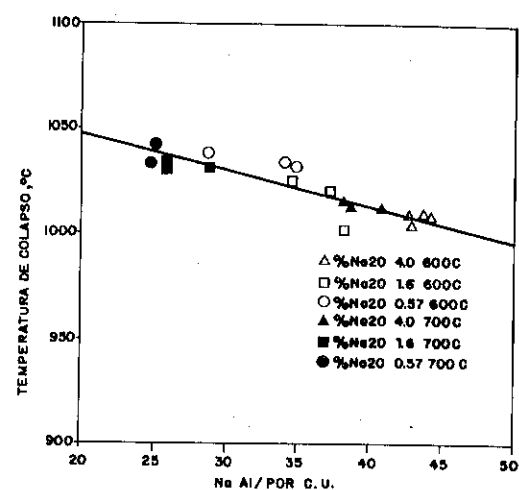


FIGURA 3-VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DE COLAPSO DA ESTRUTURA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE Al POR CÉLULA UNITÁRIA

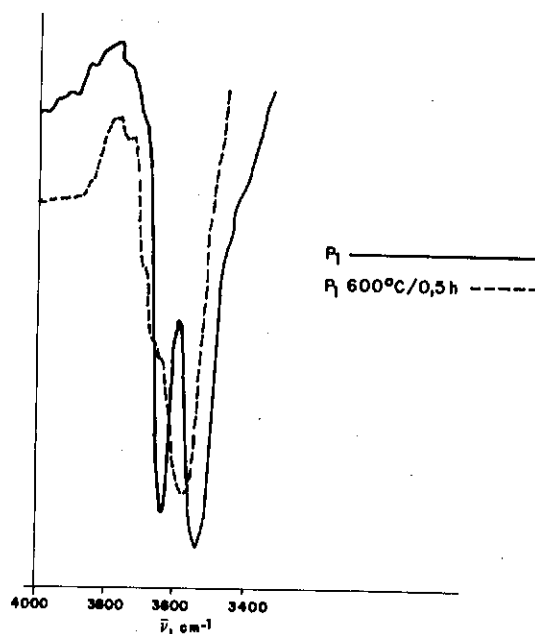


FIGURA 4-ESPECTRO AO INFRAVERMELHO NA REGIÃO DE ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO OH DO PRECURSOR P₁ E DESTES APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO A 600°C/0,5h. PRÉ-TRATAMENTO A 200°C/10³ Torr

nitidamente a presença das bandas de hidroxilas estruturais do zeólito. Após o tratamento hidrotérmico, não somente as duas bandas estruturais aparecem, mas sim um envoltório de bandas englobando-as juntamente com grupos silanóis e hidroxilas de espécies de Al fora da rede cristalina. Para as bandas estruturais observou-se uma diminuição preferencial da OH de maior número de onda, devido a sua maior reatividade à desidroxilação, decorrente da temperatura elevada do tratamento hidrotérmico (600°C). A diferença acentuada entre os dois espectros caracteriza as modificações estruturais ocorridas durante o processo de ultraestabilização mostrando a geração de espécies de Si e Al fora da rede cristalina.

4. CONCLUSÕES

Zeólitos de alta estabilidade térmica foram obtidos pela calcinação na modalidade "deep bed" de precursores com baixo teor de Na₂O. Observou-se que a dealuminização do zeólito é função linear decrescente do teor de Na₂O do precursor, dentro da faixa estudada (0,5 a 4%), e é rápida nos primeiros estágios do processo, tornando-se lenta no intervalo de tempo estudado (30 a 240 minutos). Pode-se considerar que a temperatura de colapso da estrutura aumenta linearmente com o decréscimo do número de alumínio por célula unitária. O papel do Na na estabilidade do zeólito é aferido indiretamente, na medida em que fixa o Al da rede impedindo os processos de dealuminização e posterior migração do silício que conduz ao fortalecimento da estrutura cristalina.

5. AGRADECIMENTOS

Expressamos os nossos agradecimentos a Denise Diniz Leite e Cassia Maria Ciccone pela dedicação na execução dos experimentos que possibilitaram a realização do presente trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Kerr, G.T., "Hydrogen Zeolite Y, Ultrastable Zeolite Y, and Aluminium Deficient Zeolites. Adv. Chem., Ser. 121, 219-229 (1973).
- (2) Breck D.W., "Zeolite Molecular Sieve" Wiley, New York (1974) p.493.
- (3) Scherzer J., "The Preparation and Characterization of Aluminium Deficient Zeolites, ACS Symp. Ser. 248, 157-200 (1984).
- (4) Fejes P. et alii Dealumination of Zeolites with Phosgene; *Zeolites*, 4, 73-76, January, (1984).
- (5) Bosacek V. et alii The Properties of Strongly Dealuminated Y Zeolites *J. of Catal.* 61, 435-442 (1980).

- (6) McDaniel C.V., Maher, P.K., "Molecular Sieves", p.186, Soc. Chem. Ind. London, (1967).
- (7) Sano T. et alii Dealumination of ZSM-5 Zeolites with Water, Chemistry Letters, 1421-1424 (1987).
- (8) Sohn, J.R. et alii - Determination of Framework Aluminium Content in Dealuminated Y - Type Zeolite: A Comparison Based on Unit Cell Size and Wavenumber of i.r. bands.; Zeolites 6, 225-227, May (1986).
- (9) Scherzer J., Bass J.L., Infrared of Ultrastable Zeolites Derived from Type Y Zeolites, J. of Catal., 28, 101-115, (1973).
- (10) Lohse V. et alii, Hydroxyl Groups of the Nonframework Aluminium Species in Dealuminated Y Zeolites, Zeolite, 7, 11-13, January (1987).

INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO FORA DA REDE CRISTALINA NA TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE ZEÓLITOS ULTRA ESTÁVEIS

. Cláudio José de Araujo Mota ¹
 . Sérgio Torres da Costa ²
 . Ruth L. Martins ³
 . Lam Yiu Lau ⁴

RESUMO

A transformação do n-hexano foi estudada sobre zeólitos ultra estáveis tratados em meio ácido de diferentes pH, com teores de sódio residual, SAR, e cristalinidade similares, contendo apenas diferentes proporções de alumina fora da rede (NFA). Os zeólitos tratados a pH menores apresentaram menores quantidades de NFA e maior atividade para a transformação do n-hexano. A adsorção de piridina e análise por espectrometria de infra-vermelho revelou que as amostras tratadas a pH menores apresentaram maior acidez de Bronsted, indicando assim, que a transformação do n-hexano é dependente deste tipo de acidez.

ABSTRACT

The transformation of n-hexane was studied over ultra-stable y zeolites treated in acidic medium of different pH, and having similar SAR, crystallinity and sodium content. The amounts of non framework alumina (NFA) increased with increased pH treatment. The zeolites treated at lower pH showed higher activity for n-hexane transformation. Pyridine adsorption and infra red spectrometry revealed that samples treated at lower pH showed higher amount of Bronsted acidity, suggesting the dependence of n-hexane transformation on this kind of acidity.

1. INTRODUÇÃO

A desaluminização de zeólitos Y é de grande interesse industrial. Normalmente, estes materiais apresentam melhores estabilidade térmica, menor tendência para formação de coque e, normalmente levam à formação de uma gasolina de maior octanagem. Uma das maneiras mais usuais de desaluminização é pelo uso de vapor d'água a altas temperaturas. Os materiais assim obtidos, são normalmente designados zeólitos ultra estáveis. Outros métodos de desaluminização incluem a desaluminização por ácidos e agentes químicos. Contudo, a maioria destes métodos, deixa materiais fora da rede cristalina, em especial espécies de alumínio comumente chamadas de alumina fora da rede (abreviação do termo em inglês - NFA). A influência destas

¹ Engenheiro Químico - Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DICAT
² Engenheiro Químico - Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DICAT
³ Engenheiro Químico - Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DICAT
⁴ Engenheiro Químico - Químico de Petróleo; PETROBRÁS/CENPES/DICAT

espécies de alumínio fora da rede no craqueamento catalítico tem sido motivo de muita controvérsia. Alguns trabalhos indicam que estas espécies podem aumentar a atividade e modificar a seletividade em especial levando a uma maior formação de coque, comparado com o material sem NFA (1,2). Contudo, parece existir diversos estados destas espécies de alumínio fora da rede (3,4,5), sendo elas dependentes da forma e condições de desaluminização. Estas espécies, estando em maior ou menor grau, vão influenciar de formas diferentes as transformações de moléculas sobre os zeólitos.

O presente trabalho, visa iniciar um estudo mais profundo sobre a influência das espécies de alumínio fora da rede no comportamento catalítico, utilizando a transformação de substâncias simples e métodos físicos de caracterização.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados 4 zeólitos ultra estáveis submetidos a tratamento em meio ácido de diferentes pH. os dados de análise química e cristalinidade encontram-se na Tabela 1.

A transformação do n-hexano foi realizada em um reator de leito fixo a 370°C usando-se nitrogênio como gás de arraste. O n-hexano foi alimentado através de um saturador mantido a 0°C. Utilizou-se condições padrão de fluxo gasoso (37,5 ml/min.) e massa de catalisador (cerca de 280 mg). Os zeólitos na forma protônica, foram pré-tratados no reator a 500°C por 30 minutos. A conversão do n-hexano foi medida pela análise dos produtos de reação em um cromatógrafo com coluna capilar acoplado em linha com a unidade. A primeira amostragem foi feita 5 minutos após o início da passagem de n-hexano e os dados de atividade referem-se a esta amostra (gráfico 2).

TABELA 1
ANÁLISE QUÍMICA DOS ZEÓLITOS TRATADOS A DIFERENTES pH

ZEÓLITO	pH	CRISTALINIDADE %	SAR (IV)	Na ₂ O %	NFA EXTRAÍDO (Al+3 mg/l)
A	3	105	6	0,69	338
B	3,5	98	5,8	0,75	227
C	4,5	100	5,3	0,64	153
D	6	105	5,5	0,73	5,8

2.2. EQUIPAMENTOS

A análise e quantificação dos produtos da transformação do n-hexano foi feita em cromatógrafo HP 5890 A e integrador HP 3392 A. Para determinação de acidez total por n-butilamina, foi utilizada uma microbalança CAHN

1000, e seguido procedimento da referência (6). Para determinação da acidez de Bronsted e Lewis, usou-se a adsorção de piridina utilizando um equipamento de infra-vermelho PERKIN ELMER 283 B, e seguindo procedimento da referência (7).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade, expressa em micromoles de reagente convertido por massa de catalisador e por unidade de tempo, aumentou com o aumento da NFA extraída (gráfico 1). Uma possível explicação para esta variação, seria a diferença na acidez, quer seja acidez total (Bronsted e Lewis), ou tipo de sítio ácido (Bronsted ou Lewis). Para checar a primeira hipótese, foram feitas titulações com n-butilamina em uma termobalança CAHN nas duas amostras extremas, as tratadas a pH 3 e 6. Ambas apresentaram a mesma acidez total, cerca de 2,53 miliequivalentes de base por grama de zeólito, demonstrando que em termos de acidez total (Bronsted e Lewis), as amostras são iguais. A determinação do tipo de acidez, foi feita pela adsorção de piridina, monitorando-se as bandas a 1545 cm⁻¹, relativo a acidez de Bronsted e 1450 cm⁻¹, relativo a acidez de Lewis. Assim, a razão entre os dois tipos de acidez pode ser calculada. A tabela e o gráfico 2 mostram estas razões e as respectivas atividades para a transformação do n-hexano.

TABELA 2
RELAÇÃO DE ACIDEZ BRONSTED E LEWIS COM A ATIVIDADE

ZEÓLITO	pH	RELAÇÃO BRONSTED/LEWIS	ATIVIDADE (micromol/g.min.)
A	3	0,968	44,7
C	4,5	0,933	34,5
D	6	0,893	20,6

Pelos dados da Tabela e gráfico 2, pode-se ver que a atividade para a transformação do n-hexano apresenta uma dependência com a acidez de Bronsted. Também já foi reportado, que o craqueamento do n-octano em zeólitos de poros médios é dependente da acidez de Bronsted (8). A NFA formada quando da desaluminização com vapor, parece neutralizar parcialmente os sítios de Bronsted, diminuindo a relação de acidez Bronsted e Lewis. Assim, o tratamento em meio ácido, remove parte desta NFA, restabelecendo assim, a acidez de Bronsted e aumentando a atividade do zeólito. Em termos químicos, uma possível explanação para este fato seria que, durante a desaluminização com vapor d'água, o alumínio sai da rede na forma de hidró-

GRÁFICO 1
ATIVIDADE vs NFA EXTRAÍDO

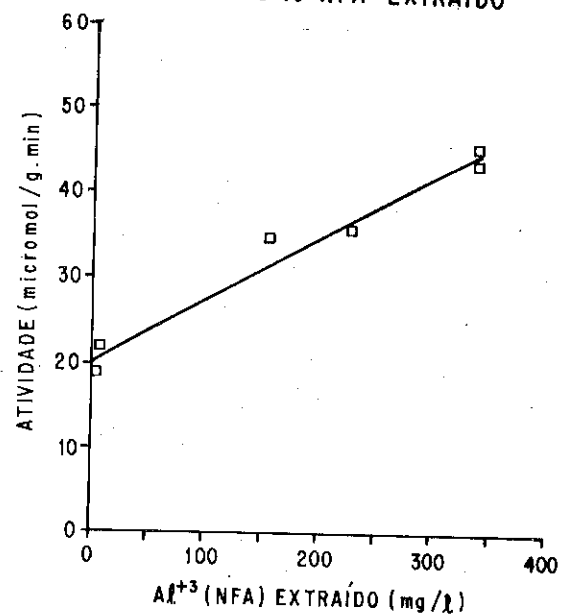
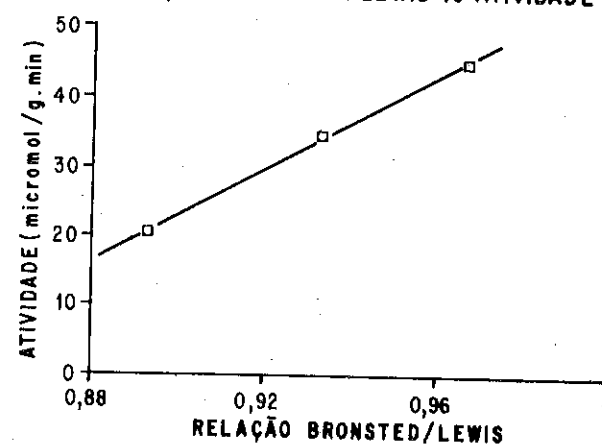
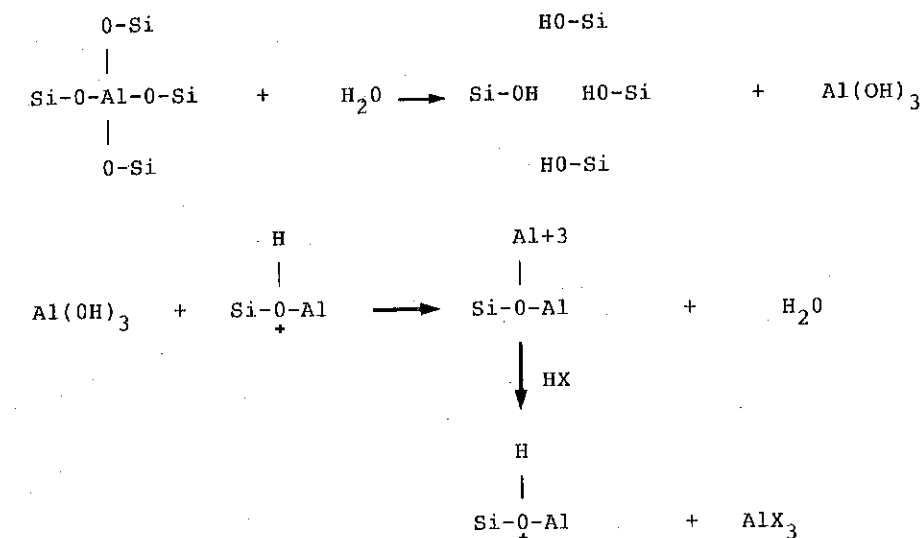


GRÁFICO 2
RELAÇÃO BRONSTED/LEWIS vs ATIVIDADE



xido de alumínio, que pode reagir com sítios ácidos do zeólito, neutralizando-os, numa típica reação ácido - base. O tratamento em pH ácido, desloca o equilíbrio ácido - base, formando um sal de alumínio do ácido que promove o ataque, e restabelecendo o sítio ácido de Bronsted original.



4. CONCLUSÕES

A transformação do n-hexano em zeólitos parece ser dependente da relação de acidez Bronsted e Lewis, sendo maior quando maior for esta relação. A NFA formada quando da desaluminização do zeólito original, neutralizar parcialmente os sítios de Bronsted, diminuindo a atividade para transformação do n-hexano.

5. REFERÊNCIAS

- (1) LUNSFORD, J. et alii - Acid Catalysis by Dealuminated Zeolite Y. 2. The roles of Aluminium. *J. Phys. Chem.* (1986), **90**, 4847-51.
- (2) Mc VICKER, G.B. et alii - Influence of Framework and Non Framework Aluminium on the Acidity of High Silica Proton - Exchanged FAU-Framework Zeolites. *J. Catal.* (1985), **92**, 355-363.
- (3) DEROUANE, E.G. et alii - Quantitative Analysis of Aluminum in Zeolites by Al - NMR: Determination of Extra-Framework and Frameworks Species - *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1988), **37**, 223-30.
- (4) BOSACEK, V. & FREUDE, D. - Non Framework Al Species In Y Zeolites Investigated by Al MAS NMR and by IR Spectroscopy. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1988), **37**, 231-37.

- (5) GILSON, J. P. et alii - Penta-co-ordinated Aluminium in Zeolites and Aluminosilicates - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987), 91-2.
- (6) MARTINS, R.L. - Medida da acidez na avaliação da atividade catalisadores de craqueamento. IN: SEMINÁRIO DE CATÁLISE, 3. Salvador, 1985. *Anais*, Rio de Janeiro, 1985 p. 126.34.
- (7) MARTINS, R.L. et alii - Estudo da Influência da Temperatura de Calcinação de aluminas na reação de desidratação de etanol. IN: SEMINÁRIO DE CATÁLISE, 1. Rio de Janeiro, 1981 - *Anais*, Rio de Janeiro, 1981 p. 284-298.
- (8) KLYACHKO, A. L. et alii - Relationship Between Acidity and Catalytic Activity of High - Silica Zeolites in Cracking. *Zeolites* (1987), 7, 119-122.

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E MEDIDA DE ATIVIDADE NO
CRAQUEAMENTO DO CUMENO DE ÓXIDOS DOPADOS COM SULFATO

- . Ana Carlota Belizário dos Santos¹
- . José Luiz Zotin¹
- . Dayse de Almeida Lovatte¹
- . Warner Bruce Kover²
- . Arnaldo da Costa Faro Jr.¹

RESUMO

O efeito promotor do sulfato (e um exemplo com fosfato) sobre a acidez de alguns óxidos e suas atividades catalíticas no craqueamento do cumeno foi estudado. Foram preparadas amostras de ZrO_2 , SnO_2 , ZrO_2-SnO_2 e TiO_2 dopados com sulfato e Nb_2O_5 dopado com sulfato ou fosfato. Estes sólidos foram caracterizados quanto à área específica, acidez total e distribuição de força ácida pelo método de indicadores de Hammett. Encontrou-se que os resultados são explicáveis em termos de força dos sítios ácidos, sendo que a amostra de SO_4/ZrO_2 , que foi a única onde foram detectados sítios de força ácida $H_o \leq -10,9$, apresentou a maior atividade de craqueamento entre todos.

ABSTRACT

The effect of sulfate (and in one case phosphate) in promoting the acidity of some metal oxides and their catalytic activity in cumene cracking was studied. Samples of ZrO_2 , SnO_2 , ZrO_2-SnO_2 and TiO_2 were prepared and doped with sulfate while samples of Nb_2O_5 were doped with sulfate or phosphate. The catalysts were characterized with respect to surface area, acidity and acid strength distribution using Hammett indicators. The cracking results are explained in terms of acid strength. The greatest catalytic activity for cracking was detected in the only sample with sites having $H_o \leq -10,9$ (SO_4/ZrO_2).

1. INTRODUÇÃO

O aumento da atividade catalítica de alguns óxidos, para reações tipicamente catalisadas por ácidos, ocasionado pela incorporação de sulfato tem sido objeto de grande interesse para a catálise heterogênea. Tal efeito tem sido observado para óxidos como ZrO_2 (1,2), Fe_2O_3 (3), SnO_2 (4), ZrO_2-SnO_2 (5), TiO_2 (6). Alguns destes óxidos passam a apresentar sítios com força ácida $H_o < -12$, sendo denominados de superácidos.

O aumento de acidez tem sido explicado pelo efeito indutivo exercido por grupos do tipo S=O que se encontram ligados diretamente ao metal

¹ PETROBRÁS/CENPES/DICAT² UFRJ - Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica

(7,8), aumentando a densidade de carga positiva existente no mesmo, caracterizando um aumento da acidez de Lewis.

Estes superácidos são conhecidos por apresentar grande atividade de isomerização de molécula em que se necessita de força ácida elevada (5,9,10).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento de alguns destes óxidos dopados com sulfato frente ao craqueamento do cumeno, considerada na literatura como uma reação catalisada por ácidos de Bronsted (11,12), tentando correlacionar a acidez com a atividade catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARO DOS ÓXIDOS DOPADOS COM SO_4

A incorporação de sulfato foi feita nos hidróxidos, obtidos através da hidrólise de sais dos metais com uma solução amoniacal, com exceção do Nb_2O_5 , onde a incorporação foi feita utilizando-se diretamente um ácido nióbio ($Nb_2O_5 \cdot xH_2O$) fornecido pela CBMM. Para o preparo do $Ti(OH)_4$, utilizou-se o isopropóxido de titânio, enquanto, para as demais amostras, foram utilizados os cloretos correspondentes ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$).

Para a amostra de ZrO_2-SnO_2 , preparou-se o óxido misto possuindo uma relação atômica Zr/Sn de 7:3 que, de acordo com os estudos efetuados por Tanabe (5), trata-se do óxido superácido de maior acidez já preparado, sendo tal superacidez verificada através da reação de isomerização do ciclopropano.

Os hidróxidos foram secados a $120^\circ C$ durante 6 horas e reduzidos a granulometria entre 0,18 e 0,25mm. A incorporação de sulfato foi feita colocando-se os hidróxidos em contato com uma solução de H_2SO_4 1N durante 30 minutos, utilizando-se uma relação de 15ml do ácido por grama do hidróxido, seguindo-se filtração e secagem do material a $120^\circ C$ durante 6 horas. Foi feita também a incorporação de fosfato no ácido nióbio (13), utilizando-se uma relação de 3ml de H_3PO_4 1M por grama do hidróxido e deixando-se a mistura sob agitação durante 48 horas.

Todas as amostras preparadas pelos métodos acima foram posteriormente calcinadas a $500^\circ C$ durante 3 horas. Os teores de SO_4 e PO_4 foram determinados por Fluorescência de Raio X.

2.2. DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA E ACIDEZ

As medidas de área específica foram realizadas pelo método BET de um ponto.

As amostras foram caracterizadas quanto à acidez total utilizando-se a adsorção de n-butilamina, conforme procedimento descrito por Martins(14).

A distribuição de força ácida foi determinada por titulação com n-butilamina usando indicadores de Hammett com pKa que variavam de +4 a -13,75. Aproximadamente um grama de amostra era calcinada em mufla a $500^\circ C$ durante 3 horas e, após isto, o frasco que a continha era vedado para evitar o contato com a umidade do ar. Em seguida, os frascos eram guardados em dessecador sob vácuo até resfriamento da amostra. Feito isto, a amostra era transferida para uma câmara seca onde, então, pesavam-se 100mg de amostra, diretamente no recipiente onde seria feita a titulação, já contendo 3ml de benzeno previamente seco sobre sódio. Desta forma obtinham-se 10 frascos contendo amostra a ser titulada, usando-se os indicadores disponíveis separadamente. Utilizava-se 0,1ml de solução 1% em peso de indicador e a titulação era feita, numa primeira etapa, com solução 0,1N de n-butilamina e depois repetia-se o experimento usando uma solução 0,01N.

2.3. MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

As medidas de atividade catalítica para o craqueamento do cumeno foram realizadas em um reator de fluxo à pressão atmosférica. A massa de catalisador, com granulometria na faixa de 0,25 a 0,18mm, foi variada de tal forma a se ter aproximadamente a mesma área ($18m^2$), em todos os ensaios. As amostras eram ativadas a $500^\circ C$, durante 30 minutos, em fluxo de 40ml/min de N_2 previamente purificado. Após a ativação, a temperatura era ajustada para $300^\circ C$, quando o fluxo de N_2 era desviado para um saturador contendo cumeno a $90^\circ C$, arrastando o reagente para o reator. Após 5 minutos era feita a primeira amostragem do efluente, através de injeção com válvula amostradora de gás em linha com saída do reator. As amostragens seguintes eram realizadas a intervalos de cerca de 30 minutos. A análise do efluente era feita por cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama, em uma coluna de 20% Carbowax 20M em Chromossorb W, de 3mm x 3m, a $90^\circ C$ e 40ml/min. de fluxo de gás de arraste.

3. RESULTADOS

3.1. DETERMINAÇÃO DE ÁREA E ACIDEZ

3.1.1. ÁREA ESPECÍFICA E ACIDEZ TOTAL

Na tabela I são apresentados os valores de área específica para os

óxidos puros e dopados com sulfato e a acidez total apresentada pelo óxido já contendo sulfato.

TABELA I

AMOSTRAS	SO ₄ ⁻² (PO ₄ ⁻³) (%) ⁴	ÁREA ¹ (m ² /g)	ÁREA ² (m ² /g)	ACIDEZ TOTAL (mEq/m ²)
SO ₄ /Nb ₂ O ₅	3,0	28	154	0,0025
PO ₄ /Nb ₂ O ₅	9,8	28	170	0,0029
SO ₄ /ZrO ₂ -SnO ₂	8,0	53	85	0,0049
SO ₄ /SnO ₂	5,4	64	157	0,0044
SO ₄ /ZrO ₂	4,5	64	180	0,0024
SO ₄ /TiO ₂	2,8	57	110	0,0023

1 - óxido puro calcinado à 500°C durante 3 horas.
2 - óxido dopado com SO₄⁻²(PO₄⁻³)

Nota-se que, para a maioria dos casos, ocorreu um aumento considerável nos valores de área específica para os óxidos após a incorporação de sulfato, confirmando os resultados da literatura, porém sem correlação direta com a quantidade de sulfato incorporado. O mesmo aconteceu com relação à acidez total apresentada pelas amostras, onde também se verifica que tais valores não são proporcionais aos teores de sulfato contido nas amostras.

3.1.2. DISTRIBUIÇÃO DE FORÇA ÁCIDA

A distribuição de força ácida foi determinada para a maioria das amostras, conforme mostrado na Tabela II, executando-se a amostra de SO₄/SnO₂ que, por se tratar de uma amostra de coloração verde escura, impossibilitou a dosagem dos sítios ácidos com os indicadores de Hammett.

TABELA II

Distribuição de força ácida - mEq/m² x 10³

AMOSTRA	-10,9 < Ho < -8,2	-8,2 < Ho < -5,6	-5,6 < Ho < -3,0	-3,0 < Ho < +1,5	+1,5 < Ho < +3,3	+3,3 < Ho < 4,0
SO ₄ /Nb ₂ O ₅	0,56	0,65	0,97	-	-	1,30
PO ₄ /Nb ₂ O ₅	2,06	-	1,18	0,60	-	0,12
SO ₄ /ZrO ₂	1,70 *	0,56	2,90	3,34	0,48	1,01
SO ₄ /TiO ₂	-	1,90	0,11	1,36	0,18	5,60
SO ₄ /ZrO ₂ -SnO ₂	0,06	2,40	10,67	12,53	4,68	11,76

(-) Sítios não detectados

(*) Este valor representa a soma dos sítios com força que variam de -8,2 a -13,75. Nas demais amostras não foram detectados sítios com Ho < -10,9.

Para os indicadores com pKa < -10,9, quando detectada a existência de sítios com esta força, a quantificação de tais sítios foi questionável devido à dificuldade de verificação do ponto de viragem do indicador.

3.1.3. ATIVIDADE CATALÍTICA

No teste catalítico realizado com o cumeno, obtiveram-se, como principais produtos, o Benzeno e α-metilestireno que se tratam, respectivamente, dos produtos de craqueamento e desidrogenação do cumeno. Para as amostras de SO₄/ZrO₂ e SO₄/ZrO₂-SnO₂ ocorreu a formação de pequenas quantidades de etilbenzeno e p-diisopropilbenzeno.

Conforme mostrado na Figura I, com exceção do SO₄/ZrO₂, após aproximadamente uma hora de iniciada a reação, todas as amostras desativaram-se quase completamente para a reação de craqueamento. Após este tempo de reação, a formação de α-metilestireno, mostrada na Figura II, fica praticamente constante e igual para todos os sólidos testados, também com exceção da amostra SO₄/ZrO₂, que tem atividade significativamente superior à dos demais óxidos.

FIGURA I
FORMAÇÃO DE BENZENO

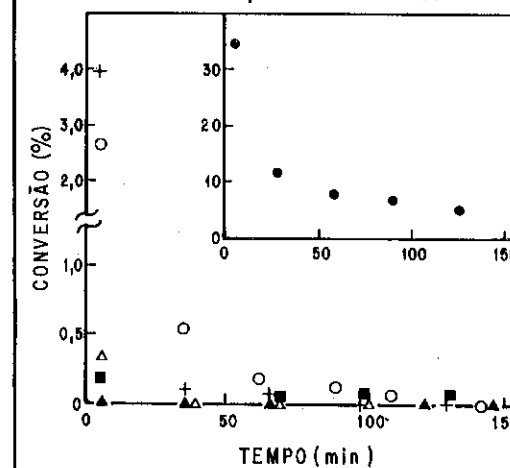
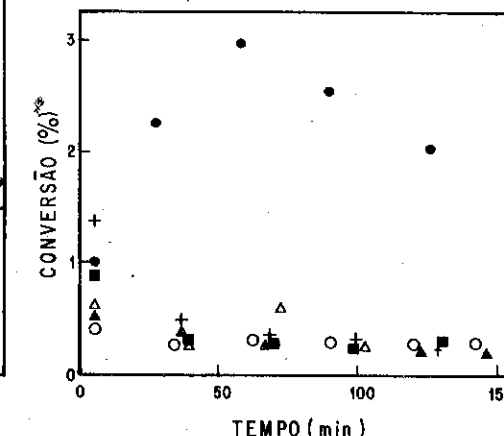


FIGURA II
FORMAÇÃO DE α-METIL ESTIRENO



●-SO₄/ZrO₂; + -SO₄/ZrO₂-SnO₂; ▲-SO₄/ZrO₂; ○-PO₄/Nb₂O₅; △-SO₄/Nb₂O₅; ■-SO₄/TiO₂

Podemos notar que, para o SO₄/ZrO₂, embora ocorra também uma desativação do catalisador, este se mostra bastante seletivo para a reação de craqueamento enquanto, para os demais, somente é possível detectar diferenças de comportamento para os dois primeiros pontos. Estes comportamentos provavelmente estão relacionados com a natureza e força dos sítios presentes nestes óxidos.

Foi realizado um teste com o ZrO_2 puro e não se observou conversão apreciável de cumeno.

4. DISCUSSÃO

Li-Qin(15) estudou a reação de craqueamento do cumeno em zeólitas LaHY/LaNaY, encontrando que sítios com força ácida $H_0 \leq 3,0$ são cataliticamente ativos para a reação de craqueamento, estando a atividade destes catalisadores diretamente relacionada à distribuição de força ácida. Quanto maior a força ácida, menor a energia de ativação para a reação.

Hashimoto(16) realizou o mesmo estudo para sílica-alumina, confirmando o aumento da velocidade de reação com o aumento da força ácida e densidade de sítios ácidos.

De acordo com os resultados de atividade no craqueamento do cumeno para os óxidos em estudo, não foi observada uma boa correlação com a quantidade de sítios com $H_0 \leq -3,0$ porém, para a atividade inicial de formação de benzeno, com exceção da amostra de SO_4/ZrO_2-SnO_2 , existe um paralelismo com a quantidade de sítios com $H_0 \leq -8,2$. Vale ressaltar o comportamento especial apresentado pelo SO_4/ZrO_2 , que foi a única amostra que apresentou sítios com $H_0 \leq -10,9$ e $H_0 \leq 13,75$, resultando daí, provavelmente, sua maior atividade comparada aos demais óxidos.

A amostra de SO_4/ZrO_2-SnO_2 apresenta uma conversão inicial para benzeno relativamente elevada mas, após cerca de 35 min. do início da reação, observa-se uma desativação acentuada, quando comparada com as demais amostras. Uma possível explicação para este comportamento seria a atuação inicial da pequena quantidade de sítios de maior força ácida, provenientes do zircônio contido na mistura. Estes sítios sofrem rápida desativação, também observada para o SO_4/ZrO_2 , passando, então a predominar os sítios provenientes do estanho que apresentam um caráter tipicamente desidrogenante, conforme observado para a amostra de SO_4/SnO_2 . Isto sugere que o sulfato está predominantemente associado ao estanho presente na amostra. Vale salientar que a acidez total obtida para óxido misto possui um valor bastante próximo daquela obtida para o SO_4/SnO_2 .

As amostras de SO_4/TiO_2 e SO_4/Nb_2O_5 apresentam comportamentos semelhantes, tanto para a formação de benzeno, como para a formação de α -metilestireno, com exceção da conversão inicial onde, para a SO_4/Nb_2O_5 , tem-se uma conversão mais elevada para benzeno, sugerindo a atuação daqueles sítios com $H_0 \leq -8,2$ presentes nesta amostra, porém não detectados no SO_4/TiO_2 .

Para a amostra PO_4/Nb_2O_5 , verifica-se uma conversão inicial para benzeno relativamente alta, que pode ser atribuída à quantidade de sítios com

$H_0 < -8,2$, porém também ocorrendo uma acentuada desativação.

Quanto à reação de desidrogenação do cumeno, novamente ressalta-se a alta conversão apresentada pela amostra SO_4/ZrO_2 , comparada às demais amostras. As amostras de SO_4/TiO_2 e SO_4/ZrO_2-SnO_2 apresentam uma conversão inicial relativamente alta mas, após aproximadamente 35 min. de iniciada a reação, ocorre desativação para ambas as amostras, passando a apresentarem atividades iguais às amostras de PO_4/Nb_2O_5 e SO_4/SnO_2 , sendo que estas últimas apresentam uma atividade constante desde o início da reação. Estas diferenças de comportamento novamente sugerem a existência de sítios ácidos de naturezas diferentes nas amostras em estudo.

Em função do baixo nível de conversão inicial apresentado para a maioria das amostras, suspeitou-se que, após 5 min. de iniciada a reação em fluxo, já poderia ter ocorrido total desativação dos catalisadores. Resolveu-se, então, realizar o teste do cumeno utilizando um sistema de pulso. Entretanto, os resultados obtidos com pulso não alteraram substancialmente as observações feitas com o sistema em fluxo.

O craqueamento do cumeno é uma reação geralmente atribuída à atuação de centros ácidos de Bronsted, enquanto a de desidrogenação é associada a centros de Lewis(11, 12). Isto sugeriria a existência de sítios de Bronsted na superfície de alguns dos óxidos estudados, principalmente na amostra SO_4/ZrO_2 , que apresentou alta atividade no craqueamento. Por outro lado, a literatura indica a presença apenas de sítios de Lewis nestes óxidos(1, 8).

Nossos resultados não permitiram resolver esta aparente discrepância nos dados da literatura. Tentativas de se observar a presença de sítios de Bronsted na amostra SO_4/ZrO_2 , via espectros de infravermelho de piridina adsorvida, foram inconclusivas, devido à existência de uma banda no espectro de IV do ZrO_2 , na região de absorção da piridina.

5. CONCLUSÕES

Apesar da diversidade dos sólidos estudados, ficou evidente que a atividade para a reação de craqueamento do cumeno pode ser associada à presença de sítios fortes ($H_0 \leq -8,2$) no catalisadores.

Destacadamente, a amostra mais ativa foi a de SO_4/ZrO_2 , também a única a apresentar sítios com $H_0 \leq -10,9$, o que sugere ser a atividade para craqueamento proporcional à força dos sítios ácidos presentes.

Evidenciou-se a existência de dois tipos de sítios nas amostras, um levando ao craqueamento e outro à desidrogenação do cumeno, com exceção do catalisador SO_4/SnO_2 , que apresentou apenas sítios de desidrogenação.

A atividade de desidrogenação foi mais estável do que a de craquea-

mento, em todos os casos.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 - BENSITEL, M. et alii, Acidity of Zirconium oxide and Sulfated ZrO_2 Samples, Mat. Chem. Phys., 17:249-258(1987)
- 2 - HINO, M. & Arata, K., Synthesis of esters from Terephthalic and Phthalic acids with n-octyl and 2-ethyl-hexyl alcohol, acrylic acid with ethanol and salicylic acid with methanol catalysed by solid superacid, Appl. Catal., 18(2):401-404(1985).
- 3 - TANABE, K. et alii, Enhanced Catalytic Activity of Specially Prepared Fe_2O_3 for the Isomerization of But-1-ene and Cyclopropane and the Dehydration of Butan-2-ol, J.Chem.Soc. Chem.Comm., 12:602(1981)
- 4 - WANG, G.W. et alii, The enhancement of acid strength and catalytic activity of SnO_2 by the addition of sulfate ion, Chem. Lett., 277-280(1983)
- 5 - WANG, G.W. et alii, Pronounced effect of Sulfate ion on Catalytic activity of ZrO_2-SnO_2 for isomerization of Cyclopropone, Chem. Lett., 959-960(1983)
- 6 - HINO, M. & Arata, K., Reactions of Butane and Isobutane Catalysed by Titanium Oxide treated with Sulphate Ion. Solid Superacid Catalyst, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 23:1148-1149(1979)
- 7 - HINO, M. & Arata, K., Acylation of toluene with Acetic and Benzoic Acid catalysed by a Solid Superacid in a Heterogeneous System, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 3:112-113(1985)
- 8 - JIN, T. et alii, Mechanism of Acidity Generation of Sulfur-Promoted Metal Oxides, J. Phys. Chem., 90(20):4794-4796(1986)
- 9 - HINO, M. & Arata, K. Synthesis of Solid Superacid Catalyst with Acid Strength of $H_0 \leq 16,04$, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 17:851-852(1980)
- 10 - LUY, J. C. et alii, Isomerizacão de n-butano sobre Sólidos Superácidos, 4º Seminário Brasileiro de Catálise, Canelas-RS, p.549(1987)
- 11 - CORMA, A. & Wojciechowski, B.W, The catalytic Cracking of Cumene, Catal. Rev.-Sci.Eng., 24(1):1-65(1982)
- 12 - GHONEIN, F.B. & Selim, M.M., Catalytic Activity of Scandium Zeolite in Cumene Cracking, J. Chem. Research(S), 1:14-15(1984)
- 13 - OKASAKI, S. et alii, The effect of Phosphoric Acid Treatment on the Catalytic Property of Niobic Acid, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60(1):37-41(1987)
- 14 - MARTINS, R.L., Medida de Acidez na Avaliação de Atividade de Catalisadores de Craqueamento, 3º Seminário Brasileiro de

Catálise, Salvador-BA, p.126(1985)

- 15 - LI-QIN, S. et alii, Relationship between Catalytic Activity and Acid Strength of LaHY Zeolites in Cumene Cracking and o-xylene Isomerization, Stud. Surf. Sci. Catal., 20:335-342(1985)
- 16 - HASHIMOTO, K. et alii, Relationship between Acid Strength Distributions of Silica Alumina Catalysts and their Activities, Appl. Catal., 22(1):147-156(1986)

CINÉTICA DA DESALUMINIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

- . Ruth Leibsohn Martins¹
- . Aurita Costa Bragança Leite¹
- . Maria Alice I. Duarte¹
- . Yiu Lau Lam¹
- . Sérgio Torres da Costa¹

RESUMO

Foi estudada a cinética da desaluminização hidrotérmica de três precursores com relação SiO₂/Al₂O₃ estrutural de 6,0, baixo teor de Na₂O (< 1,5% peso, base seca) e alta cristalinidade (> 95%). Estes precursores de SAR 6,0 foram preparados ou por síntese direta, ou por tratamentos brandos hidrotérmico ou químico de um zeólito de SAR 5,0, fornecendo produtos de partida sem e com espécies (Al e Si) fora da rede cristalina. Estes precursores apresentaram aproximadamente a mesma cinética de desaluminização, ocorrendo esta rápida e extensamente nos primeiros trinta minutos de tratamento. Precursores preparados sem Al fora da rede cristalina mostraram estabilidades iniciais melhores. A velocidade de desaluminização foi de pseudo 2ª ordem em relação ao alumínio da rede cristalina, para os três precursores. Apesar da semelhança na cinética de desaluminização, os vários precursores proporcionaram produtos com propriedades de superfície (grupos OH) bem como texturais, distintas.

ABSTRACT

The kinetics of the hydrothermal dealumination of three SAR 6,0, low Na₂O content (< 1,5 wt%), high crystallinity (> 95%) zeolites were studied. These SAR 6,0 precursors were prepared either by direct synthesis or by mild hydrothermal or chemical dealumination of a SAR 5,0 zeolite, giving starting products without and with non framework species (Si, Al). These products showed approximately the same dealumination kinetics, which occurred rapidly and extensively in the first 30 minutes of treatment. Precursors without non framework aluminium showed better initial stabilities. The rate of dealumination was pseudo second order with respect to framework aluminium for the three precursors. However the chemical properties revealed by the OH groups followed by IR spectroscopy and the texture of these samples were quite different.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitos desaluminizados alcançaram grande interesse na formulação de catalisadores de craqueamento devido ao melhoramento introduzido nas estabilidades térmica e química e na seletividade às olefinas, embora com algum prejuízo na atividade, decorrente da desaluminização.

Nas unidades comerciais de craqueamento catalítico, o catalisador é exposto a condições hidrotérmicas severas na seção do regenerador, onde

¹ Engenheiro Químico - Químico de Petróleo; PETROBRÁS/CENPES/DICAT

ocorrem desaluminização e alguma degradação do cristal. Alguns fabricantes afirmam que o melhor catalisador é aquele que, quando na unidade industrial, o zeólito atinja rapidamente o seu a₀ (tamanho de célula unitária) de equilíbrio, fornecendo um catalisador mais seletivo desde o início da operação. Outros fabricantes, entretanto, preferem oferecer ao mercado catalisadores cujos zeólitos atinjam o seu a₀ de equilíbrio lentamente, mantendo-se ativos por mais tempo, embora não tão seletivos.

O conhecimento dos parâmetros que controlam a saída do alumínio da rede cristalina é de real interesse e, em trabalho anterior (1) foi mostrado que o teor de sódio é um fator importante na labilidade do alumínio. Para teores de Na₂O > 3,0% é difícil obter-se zeólitos com baixo teor de alumínio na rede, o que resulta em estruturas menos estáveis. Ainda, para baixos teores Na₂O, estruturas menos estáveis são obtidas se o zeólito de partida tiver uma relação sílica/alumina (SAR) < 5,0. Poucas informações são disponíveis na literatura sobre a influência de espécies de Si e/ou Al fora da rede, resultantes dos primeiros estágios da desaluminização, sobre o processo subsequente.

Neste trabalho estudou-se a cinética da desaluminização de três diferentes precursores tendo em comum o SAR de 6,0, baixo teor de sódio (< 1,5% em peso, base seca) e alta cristalinidade (> 95%). A metodologia utilizada para o estudo cinético foi a de simulação "in situ" do processo de desaluminização no aparelho de DTA, com N₂ e H₂O (v), como atmosfera reativa (2) e o monitoramento dos produtos obtidos, feito através de espectroscopia ao Infravermelho (3,4) (SAR e espécies de Si e Al fora da rede formadas durante o processo de desaluminização).

2. PARTE EXPERIMENTAL2.1. MATERIAIS

Três precursores de zeólitos NH₄ NaY com baixo teor de Na₂O foram preparados da seguinte maneira:

A - Zeólito NaY, com SAR 6,0, estrutural, obtido por síntese direta, trocado com sal de amônio a um nível de Na₂O de 3,8% em peso (base seca) foi submetido à calcinação em "shallow bed" seguida de nova troca com sal de amônio, fornecendo um produto com 0,88% em peso de Na₂O.

B - Zeólito NaY com SAR 5,0, estrutural, trocado com sal de amônio a um nível de Na₂O de 4,0% em peso, foi submetido à calcinação em "deep bed" em condições brandas, 600°C/0,5h, fornecendo um produto com SAR 6,0, estrutural, que foi novamente trocado com sal de amônio alcançando um nível de Na₂O de 0,53% em peso.

C - O mesmo zeolito de partida usado em B, foi submetido à extração do alumínio com o sal disódico de EDTA, a 100°C até um SAR de 6,0, estrutural, seguida de calcinação em "shallow bed" a 600°C/0,5h e de troca com sal de amônio fornecendo um precursor com nível de Na₂O de 1,5% em peso.

2.2. EQUIPAMENTOS

Os precursores foram submetidos a tratamentos hidrotérmicos a 700°C em diferentes tempos, em um equipamento de análise térmica diferencial, da Rigaku, modelo Thermoflex utilizando-se N₂: H₂O (v) (2,5:1) como atmosfera reativa (2). Espectroscopia ao infravermelho (Perkin Elmer modelo 283B) foi usada para monitorar a relação sílica alumina da rede cristalina, na região de vibração do retículo cristalino, e as espécies de Si e Al da rede e fora da rede, na região de vibração das ligações OH. Para a determinação do SAR foram feitas pastilhas contendo 1mg do zeolito em 300mg de KBr e observado o número de onda da vibração de estiramento simétrico da ligação O-T-O, relacionando-o com o número de átomos de alumínio da rede cristalina (3). Para a observação da região de vibração de OH, foram feitas pastilhas auto-suportadas das amostras e a remoção de água da superfície feita a 200°C em vácuo de 10⁻⁵ torr, na célula de infravermelho. A estabilidade das amostras provenientes do tratamento hidrotérmico em diferentes tempos foi determinada pela temperatura de colapso da rede cristalina observada no aparelho de análise térmica diferencial, com atmosfera de N₂. As propriedades texturais foram estudadas em equipamento da Micromeritics, Digisorb modelo 2600, utilizando-se nitrogênio como adsorvato à temperatura do nitrogênio líquido. A área total e o volume de poros foram determinados pelos métodos BET e "t plot" respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o espectro ao infravermelho, na região de estiramento das ligações OH dos três precursores. Geralmente atribuem-se ao zeolito HNaY, gerado pela desamonização do NH₄NaY, três bandas de absorção na região de estiramento de OH (4):

3750 cm⁻¹ - atribuída a grupos silanóis terminais ou impureza de sílica.

3650 cm⁻¹ - atribuída a hidroxilas estruturais geradas de grupos OH contendo oxigênio "ponte" (átomos de oxigênio tipo O₁ formando prisma hexagonal entre os cubos octaédricos), consideradas responsáveis pela acidez de Bronsted do zeolito, e ativas para interagir com piridina e NH₃.

3550 cm⁻¹ - atribuída também a hidroxilas estruturais do zeolito geradas

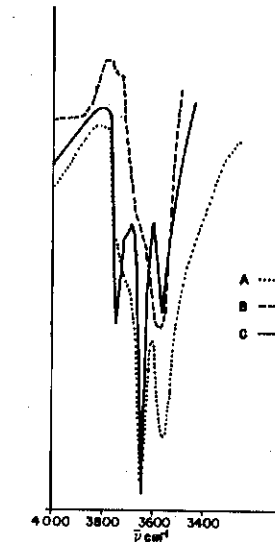


FIGURA 1 - ESPECTRO AO INFRAVERMELHO NA REGIÃO DE ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO OH DOS PRECURSORES, PRÉ-TRATADOS A 200°C/10⁻⁵ torr

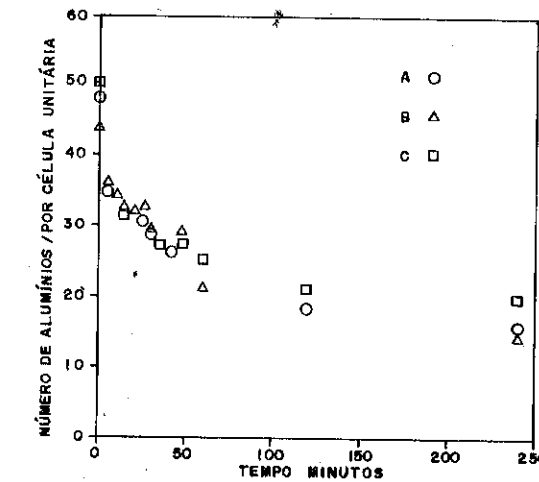


FIGURA 2 - NÚMERO DE ALUMÍNIOS POR CÉLULA UNITÁRIA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO, PARA OS PRECURSORES

por grupo OH contendo oxigênio "anel", tipo O_3 do anel hexagonal. Esta banda interage somente com NH_3 .

A região de OH de zeólitos ultra-estáveis foi extensivamente estudada (5,6) e considera-se que o tratamento hidrotérmico pode gerar três novas bandas na região de OH.

3710 cm^{-1} - atribuída a ninhos de hidroxilas formados no processo de desaluminização.

3693 cm^{-1} - atribuída a espécies de Al fora da rede cristalina, altamente condensadas, imóveis, situadas na supercavidade tendo a topologia de uma boemita.

3606 cm^{-1} - atribuída a espécies móveis de Al, também fora da rede, pouco condensadas, presentes na cavidade sodalítica.

No espectro ao infravermelho do precursor A observa-se a ausência de espécies de Al e Si fora da rede cristalina. No precursor B, observa-se uma superposição de bandas de OH, englobando as hidroxilas estruturais do zeólito e as geradas pelo processo de ultraestabilização, estas últimas constituindo-se principalmente de espécies de Al, sugerindo a "cicatrização" da estrutura pela reincorporação de Si, devido à pequena intensidade da banda em 3750 cm^{-1} . No precursor C, é nítida a ausência de banda devida a presença de espécies de Al extra rede, uma vez que estas foram lixiviadas com o agente químico (Na_2 EDTA). A banda de 3750 cm^{-1} intensa, comparada com os demais precursores, sugere presença de material amorfo de sílica ou sílica-alumina, decorrente do colapso de parte da estrutura cristalina.

A figura 2 mostra o gráfico do número de alumínio por célula unitária em função do tempo de tratamento hidrotérmico, para os três precursores. Observa-se que uma única curva pode ajustar-se para as três amostras, sugerindo igual cinética de desaluminização independente da presença ou ausência de espécies de Al, Si fora da rede, no precursor. Observa-se outrossim uma rápida e extensiva desaluminização nos primeiros trinta minutos de tratamento hidrotérmico. A ligeira diferença no número de alumínio por célula unitária dos três precursores após 240 minutos de tratamento é atribuída às diferenças nos teores de Na_2O dos mesmos (1).

A Figura 3 mostra o gráfico obtido ao locar-se o inverso do número de Al por célula unitária versus o tempo, em minutos, do tratamento hidrotérmico do precursor B. Este gráfico sugere cinética de pseudo segunda ordem com respeito ao número de Al da rede cristalina, que pode ser traduzida pela equação $1/Al = 0,027 + 0,00018t$ (coef. corr. 0,9986). Para os precursores A e C as equações foram $1/Al = 0,027 + 0,00022t$ (coef. corr. 0,9956) e $1/Al = 0,030 + 0,00014t$ (coef. corr. 0,9933) respectivamente.

A Figura 4 mostra as estabilidades térmicas das amostras resultantes

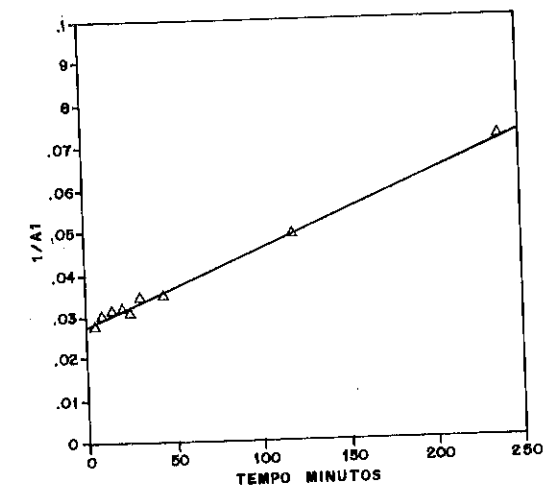


FIGURA 3 - CURVA DA CINÉTICA DA DESALUMINIÇÃO DO PRECURSOR B

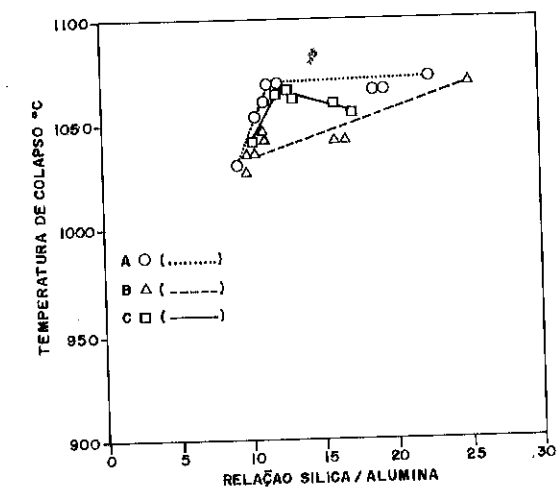


FIGURA 4 - ESTABILIDADE DOS PRECURSORES TRATADOS HIDROTÉRMICAMENTE EM FUNÇÃO DO SAR

do tratamento hidrotérmico em diversos tempos para os diferentes precursores, em função da relação sílica-alumina. Conforme observado, os materiais de partida que não continham espécies de Al fora da rede (precursores A e C) foram mais estáveis inicialmente, embora os três precursores após 240 minutos de tratamento hidrotérmico apresentaram estabilidades equivalentes.

Na Figura 5 são mostrados os espectros ao infravermelho na região de estiramento de hidroxilas dos três precursores após tratamento hidrotérmico por 240 minutos. Observam-se diferenças acentuadas nos mesmos. O precursor A apresenta diminuição na intensidade das bandas de hidroxilas estruturais do zeolito (3650cm^{-1} e 3550cm^{-1}), decorrentes da desidroxilação térmica sendo a banda de alta frequência a mais afetada. Bandas novas em 3600cm^{-1} (intensa) e em 3690cm^{-1} (intensidade média) geradas com o tratamento hidrotérmico indicam presença de espécies de Al extra rede. Um aumento pronunciado na banda de 3750cm^{-1} também caracteriza geração de grupos silanóis, de espécies de Si extra rede. O espectro do precursor B mostra um enriquecimento das espécies de Si e Al fora da rede cristalina. O precursor C, apresentou também um enriquecimento das bandas devido a grupos silanóis, e aparecimento de hidroxilas de espécies de Al com baixo e alto graus de condensação. Como no precursor A, houve uma diminuição preferencial da hidroxila estrutural de alta frequência e os espectros de A e C foram mais resolvidos relativamente ao do precursor B cuja região de OH se apresentou dentro de um mesmo envoltório.

A Figura 6 mostra a distribuição de volume incremental dos poros versus diâmetro médio do poro, para o ramo de dessorção das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (7) dos três precursores, após tratamento hidrotérmico em 240 minutos. Observam-se diferenças acentuadas na região de mesoporosidade destas amostras. O precursor B detém a maior contribuição no seu volume de poros, para poros de diâmetro médio de 40Å . A segunda maior contribuição situa-se para poros em torno de 64Å . O precursor A divide a sua maior contribuição com poros de $30, 40$ e 80Å de diâmetro, mostrando também razoável contribuição para poros de 360Å de diâmetro médio. Já o precursor C divide a sua maior contribuição com os poros de 40 e 80Å de diâmetro mostrando também razoável contribuição para poros de diâmetros $150, 270$ e 420Å .

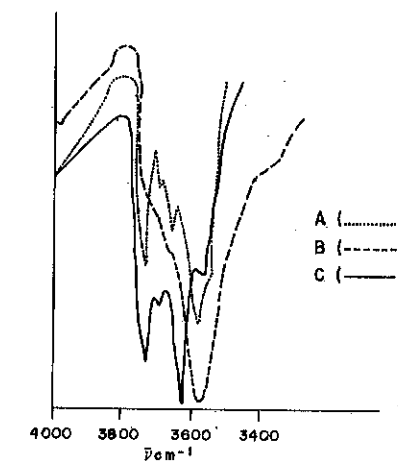


FIGURA 5 - ESPECTRO AO INFRAVERMELHO NA REGIÃO DE ESTIRAMENTO DAS LIGAÇÕES OH DOS PRECURSORES, APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO A $700^{\circ}\text{C}/240$ Min., PRÉ-TRATADOS A $200^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ torr

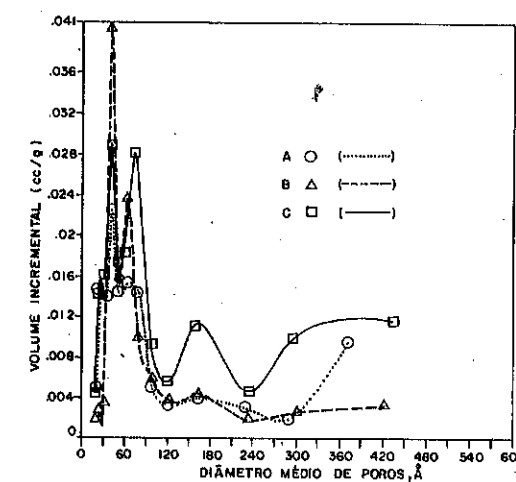


FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME INCREMENTAL DE POROS DOS PRECURSORES TRATADOS HIDROTÉRMICAMENTE A $740^{\circ}\text{C}/240$ MINUTOS

TABELA I

PROPRIEDADES TEXTURAIIS DOS PRECURSORES APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO A 700°C/240 MINUTOS.

Precursor	Área micro poros m ² /g	Área externa m ² /g	Volume micro poros cm ³ /g	Volume de Poros total cm ³ /g	Razão % Volume micro poros Volume total poros
A	578,62	101,26	0,25	0,41	61
B	505,51	70,11	0,22	0,34	64
C	396,66	122,93	0,17	0,39	44

A Tabela I (8) mostra as propriedades texturais destas amostras. Os dados mostram a maior preservação da estrutura zeolítica na seguinte ordem decrescente: precursor A > precursor B > precursor C. A contribuição percentual de microporosidade em relação ao volume total de poros obedeceu a seguinte ordem decrescente: precursor B = precursor A > precursor C.

3. CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente estudo mostrou que para zeolitos Y com teores de Na₂O < 1,5%, a desaluminização hidrotérmica independe da presença de espécies de Si e Al fora da rede cristalina, ocupando o volume intracristalino. A desaluminização foi rápida e intensa nos primeiros trinta minutos de tratamento, mostrando cinética de pseudo 2ª ordem com respeito à concentração de alumínio na rede cristalina. A ausência de espécies de Al fora da rede nos precursores, propicia produtos mais estáveis inicialmente (A e C versus B) embora após 240 minutos de tratamento hidrotérmico, as amostras provenientes dos três precursores apresentassem estabilidade similares. Entretanto as propriedades das superfícies resultantes foram distintas à espectroscopia ao infravermelho sugerindo maior concentração de espécies de Al fora da rede para o precursor B. A maior preservação da estrutura cristalina após 240 minutos de tratamento hidrotérmico foi conseguida para o precursor A de SAR 6,0 obtido por síntese direta e a menor retenção de cristalinidade correspondeu ao precursor C de SAR 6,0 obtido por desaluminização branda por Na₂EDTA, conforme sugerida pela área de microporos. O precursor B apresentou uma distribuição de volume de poros bimodal sendo a maior contribuição para os poros de 40Å de diâmetro médio. Os precursores B e C espalharam a distribuição de volume de poros numa faixa mais ampla de mesoporosidade.

4. AGRADECIMENTOS

Expressamos os nossos agradecimentos a Denise Diniz Leite e Cassia Maria Ciccone pela dedicação na execução dos experimentos que contribuíram para o presente trabalho.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Martins, R.L. et alii - Optimization of stabilization process of NH₄NaY by DTA-TGA and other characterization methods, *Thermochimica Acta* 135, 397-402, october, 1988.
- (2) Martins, R.L. et alii - Hidrothermal treatment of NH₄NaY zeolite: DTA equipment as a tool for simulation the ultrastabilization process - a ser publicado
- (3) Sohn J.R. et alii - Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolite a comparison base on unit cell size and wave number of i.r.bands, *Zeolites*, 6, 225-227, may, (1986).
- (4) Scherzer J., Bass, J.L., Infrared of ultrastable zeolites derived from type Y Zeolites, *Journal of Catalysis* 28 101-115 (1973).
- (5) Lohse U. et alii, Hydroxyl groups of the nonframework aluminium species in dealuminated Y zeolites, *Zeolites*, 7, 11-13, January, (1987).
- (6) Akporiaye et alii, Faujasite Enriched in Silicon. A Comparison of Process and Products, *Studies of Surface Science Catalyst* 28, 351 - 357, (1987).
- (7) Barret, E.P. et alii, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemical Society*, 73, 373-380, (1951).
- (8) Sing, K.S.W., Assessment of Microporosity, *Chemistry and Industry* 20, 829 - 830, (1967).

TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE ZEÓLITOS DE POROS MÉDIOS

- . Cláudio José Mota¹
- . Leonardo Nogueira²
- . Janaína Gorne³
- . Lam Yiu Lam⁴

RESUMO

A transformação do n-hexano foi estudada sobre HZSM-5, HZSM-12 e H-BETA. Os resultados de atividade e especialmente seletividade a isomerização, razão i-C₄/n-C₄, desativação por coque e seletividade a olefinas mostrou que a transformação do n-hexano pode ser muito útil para determinação das propriedades estruturais dos zeólitos de poros médios. Com os dados de atividade e seletividade, pode-se caracterizar materiais parcialmente transformados, contendo mais de uma fase de zeólito como BETA e ZSM-12, ou ZSM-12 e ZSM-5.

ABSTRACT

The transformation of n-hexane over HZSM-5, HZSM-12 and H-BETA was studied. The results of activity and specially, the selectivity for isomerization, i-C₄/n-C₄ ratio, coke deactivation and selectivity to olefins showed that n-hexane transformation could be very useful in determining the structural properties of medium pore zeolites. The activity and selectivity data were used to characterize mixed materials containing mixed zeolite phases as BETA plus ZSM-12 or ZSM-12 plus ZSM-5.

1. INTRODUÇÃO

A transformação de moléculas simples sobre zeólitos tem sido bastante estudada na literatura (1). Dentre elas, a transformação do n-hexano tem merecido grande destaque, sendo chamada também de teste α (2). Contudo, geralmente usa-se somente os dados de atividade total, sendo os dados de seletividade aos diversos produtos muito pouco explorado.

De outro lado, os zeólitos de alto teor de silício e poros médios (entre os zeólitos A e Y) como o ZSM-5, ZSM-12 e BETA, têm recebido bastante interesse nos últimos tempos (3,4). O seu uso em catalisadores de FCC parece fornecer uma gasolina de maior octanagem e uma melhor seletividade a GLP. Recentemente, as estruturas dos zeólitos ZSM-12 e BETA foram determi-

- 1 Engenheiro Químico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT
- 2 Engenheiro Químico - Chefe do Setor de Desenvolvimento de catalisadores PETROBRÁS/CENPES/DICAT
- 3 Técnico Químico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT
- 4 Químico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT

nadas (5,6). O primeiro tem uma estrutura com poros lineares de 5,7 a 6,1 Å de diâmetro, enquanto o segundo tem poros de 5,7 a 7,5 Å e 5,6 a 6,5 Å de diâmetro.

No presente trabalho, a transformação do n-hexano foi estudada em ZSM-5, ZSM-12 e BETA nas formas protônicas, de teores de sódio residual e razão sílica alumina similares, objetivando a determinação da atividade e seletividade aos diversos produtos, para tentar correlacionar com a estrutura de cada zeólito.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os zeólitos foram preparados de acordo com os métodos da literatura (7, 8, 9) a razão sílica/alumina (SAR) foi medida por fluorescência de raios X, sendo cerca de 70 para todos eles. O teor de sódio residual, após calcinação a 550°C por 6 horas seguida de troca exaustiva com solução aquosa de sulfato de amônio em refluxo foi menor que 0,05% em peso, determinada por absorção atômica. Para conversão na forma protônica, os zeólitos trocados foram calcinados em mufla a 550°C por 3 horas.

A transformação do n-hexano foi realizada em um reator de leito fixo a 370°C usando-se nitrogênio como gás de arraste. O n-hexano foi alimentado através de um saturador mantido a 0°C. A massa e o fluxo gasoso foram escolhidos de forma a obter-se um nível baixo de conversão (1-20%). Os zeólitos na forma protônica foram pré-tratados no reator com fluxo de nitrogênio a 500°C por 30 minutos. Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo com coluna capilar acoplado em linha com a unidade através de uma válvula de amostragem. A primeira amostragem foi feita após 5 minutos do início da passagem do n-hexano, e os dados de atividade e seletividade referem-se a esta primeira amostra. O acompanhamento da desativação por coque foi feito analisando-se o efluente gasoso a intervalos regulares de tempo, durante um período total de 145 minutos. A desativação por coque pode ser estimada pelo decréscimo da atividade do catalisador com o tempo total através da equação de VOORHIES:

$$a = A t^{-n}$$

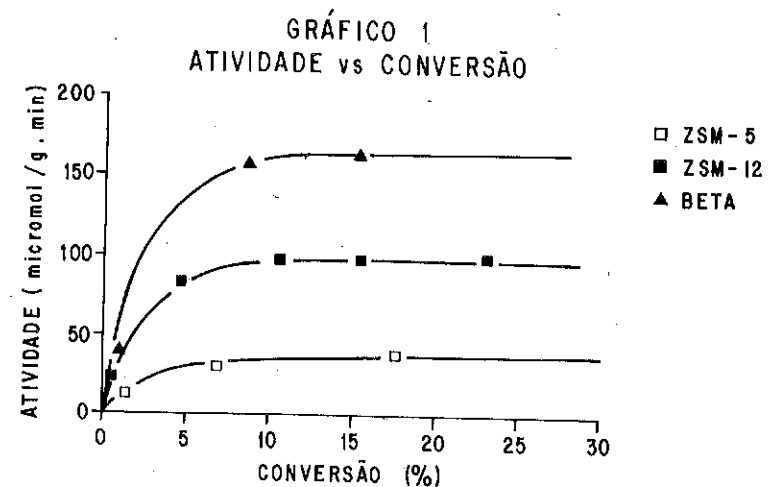
- a - atividade (expressa em moles do reagente convertido por tempo e massa de catalisador)
- A - constante
- t - tempo total
- n - constante de desativação

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade para transformação do n-hexano variou bastante com a natureza do catalisador, conforme pode ser visto na Tabela 1.

TABELA 1
ATIVIDADE PARA A TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO A 370°C

CATALISADOR	ATIVIDADE (micromol/g.min)
HZSM-5	38,2
HZSM-12	98,5
H-BETA	160,7



Estes dados, referem-se a conversões superiores a 10%, pois na faixa de conversão entre cerca de 1 a 10%, a atividade vai aumentando até atingir um valor estacionário (gráfico 1). Ainda não está bem claro o porque deste efeito. Uma possível explicação é a mudança de mecanismo de reação.

Os produtos de reação de transformação do n-hexano nos 3 zeólitos foram hidrocarbonetos na faixa C1 - C6 alifáticos e C7 - C9 aromáticos. Os dados de seletividade mostraram diferenças mais marcantes para a isomerização, razão i-C4/n-C4, desativação por coque e formação de olefinas em C4, C5, C6 (gráficos 2, 3, 4, 5). A seletividade para a isomerização do n-hexano é muito afetada pela estrutura porosa do zeólito, pois envolve a formação de intermediários volumosos, ciclopropanos protonados (10), ela é maior para o zeólito BETA, um pouco menor para o ZSM-12 e qua-

GRÁFICO 2
SELETIVIDADE ISOMERIZAÇÃO vs CONVERSÃO

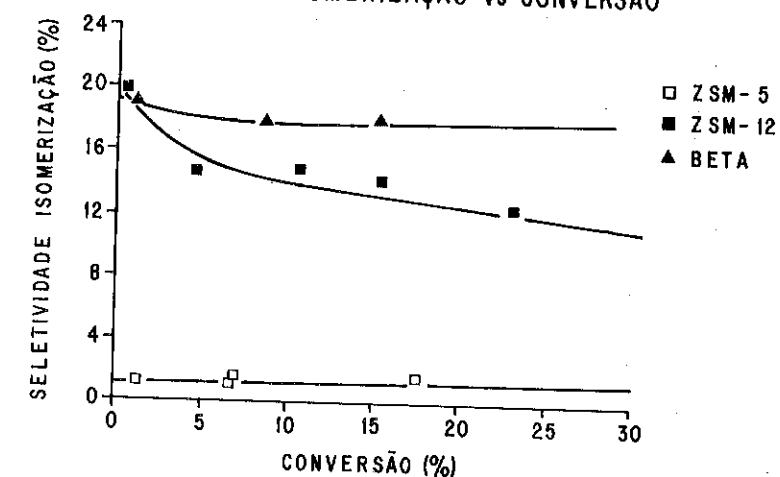


GRÁFICO 3
SELETIVIDADE OLEFINAS vs CONVERSÃO

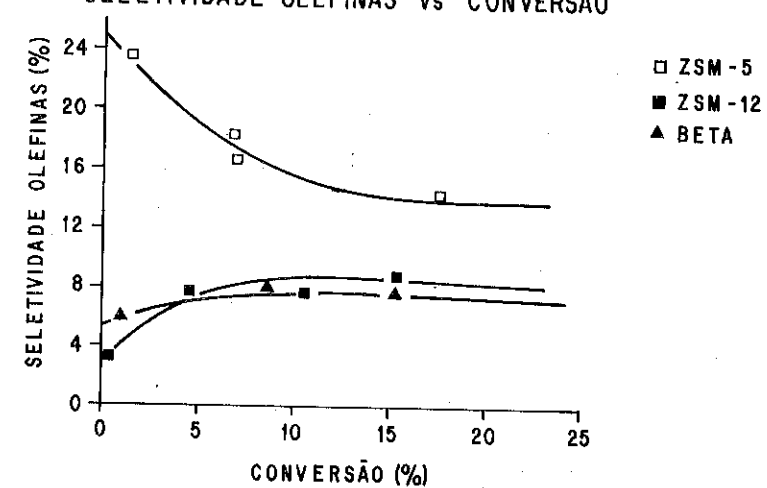


GRÁFICO 4
RAZÃO i-C4/n-C4 vs CONVERSÃO

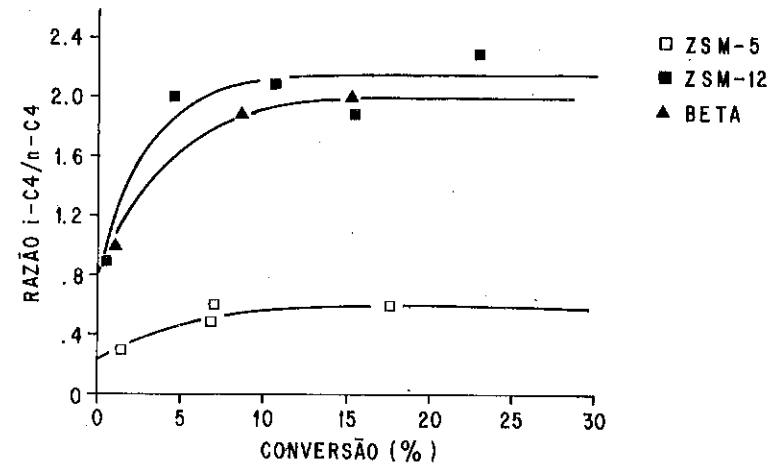
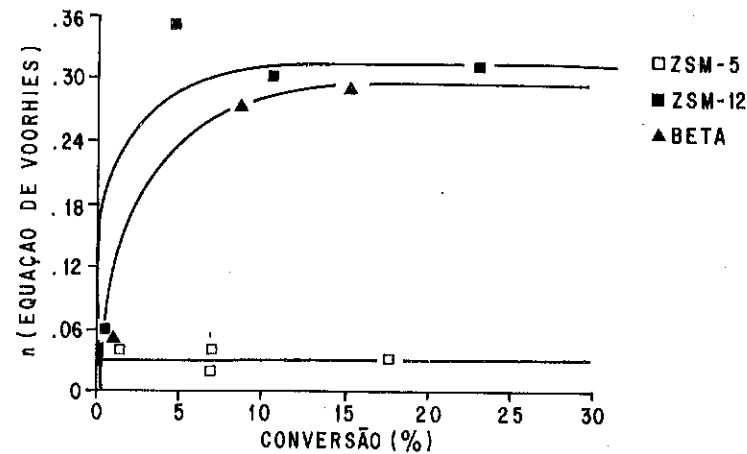


GRÁFICO 5
DESATIVAÇÃO POR COQUE vs CONVERSÃO



se nula para o ZSM-5. Da mesma forma é a razão i-C4/n-C4, que é maior para os zeólitos com sistemas de poros maiores. Por outro lado, a desativação por coque, expressa pela constante n da equação de VOORHIES, apresenta comportamento inverso, menor desativação quanto menor o poro. Assim, o ZSM-5 apresenta uma menor desativação ao coque que os outros zeólitos. A seletividade a olefinas em C4, C5, C6, segue a mesma tendência; menor o poro, maior a seletividade a olefinas, mostrando uma maior inibição para reações envolvendo transferência de hidrogênio em sistemas de poros menores.

Assim, podemos separar as seletividades em duas categorias:

- Seletividade favoráveis em sistemas de poros maiores (isomerização e razão i-C4/n-C4).
- Seletividade favoráveis em sistemas de poros menores (olefinas C4, C5, C6 e menor desativação por coque).

4. TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO EM SISTEMAS MISTOS

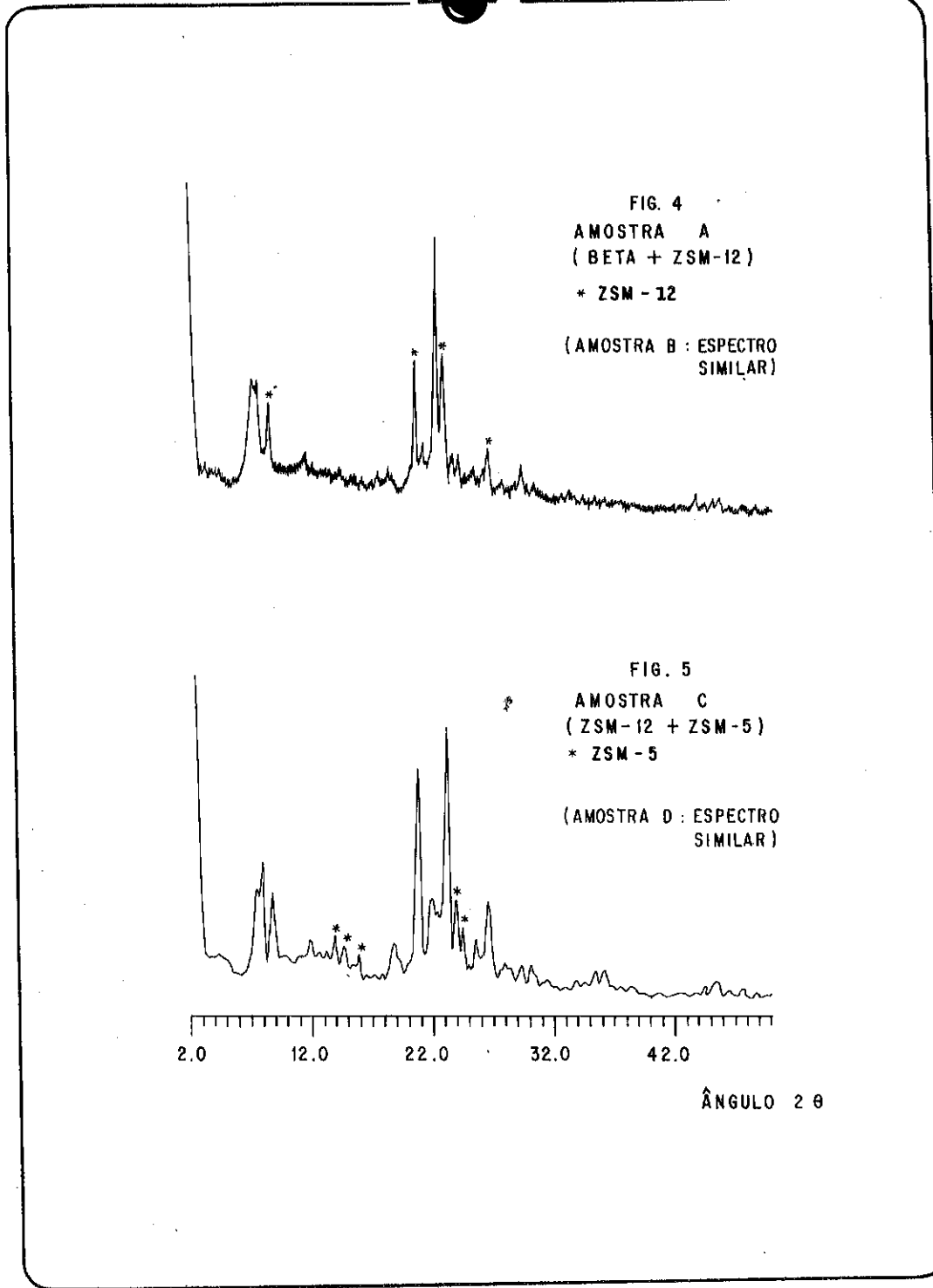
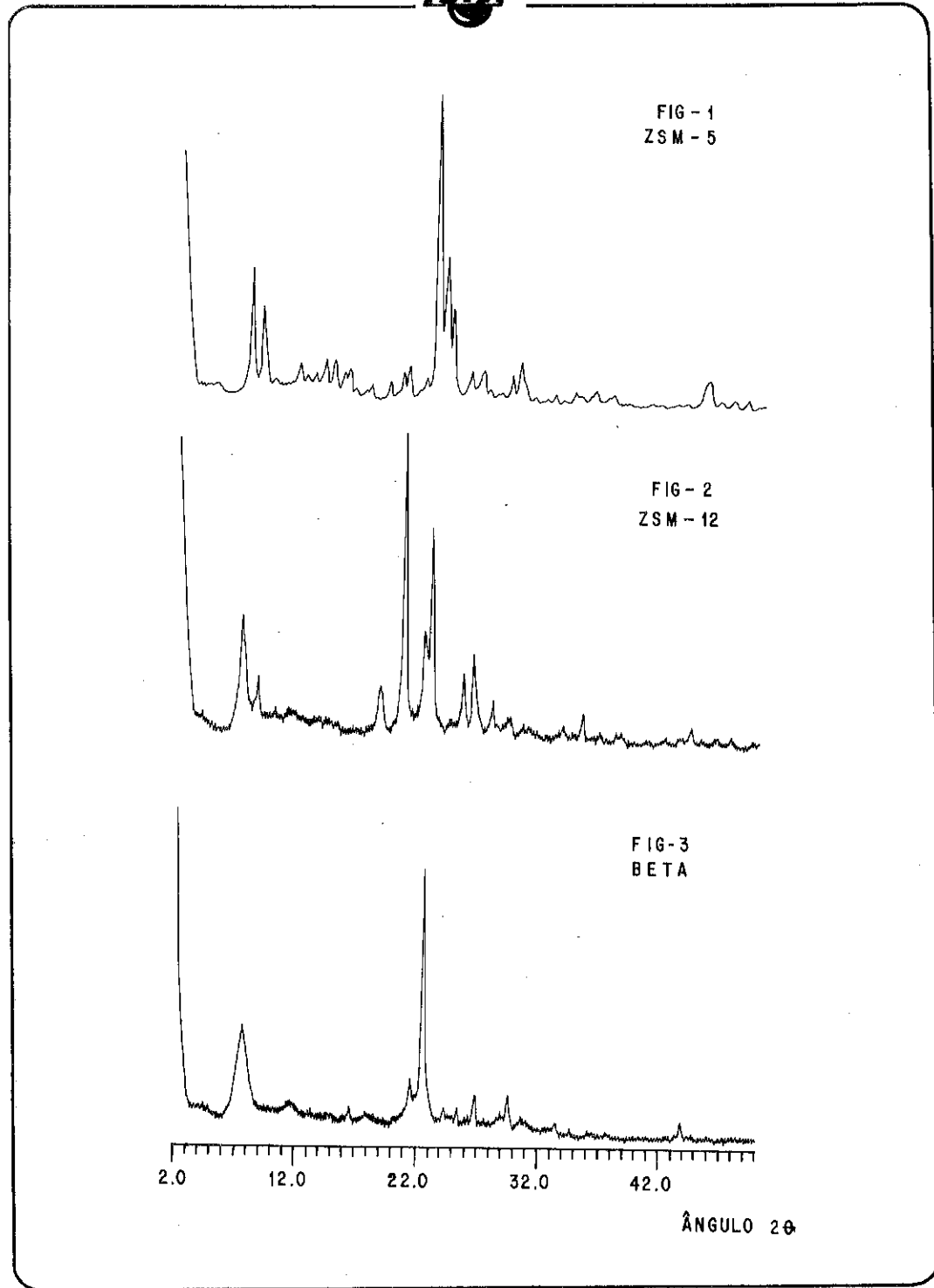
Durante o preparo do zeólito BETA, foi observado que com maiores tempos de cristalização, além do zeólito desejado, parece haver transformação parcial deste a ZSM-12 e eventualmente a ZSM-5 e α -quartzo. Os dados de difração de raios X mostram esta tendência (figuras 1, 2, 3, 4, 5). Contudo, ele não pode nos dar a extensão desta transformação. Os dados de atividade e seletividade para a transformação de n-hexano mostraram grandes diferença no comportamento catalítico dos zeólitos BETA, ZSM-12 e ZSM-5. Assim, a transformação do n-hexano poderia ser uma técnica bastante útil no acompanhamento da síntese de zeólitos.

A transformação do n-hexano em 4 amostras, A e B contendo fase de BETA e ZSM-12 e C e D contendo fase de ZSM-12 e ZSM-5 apresentaram os seguintes resultados:

TABELA 2
TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO EM SISTEMAS MISTOS

AMOSTRA	CONV	ATIVIDADE	SEL. ISOM.	i-C4/nC4	SEL. OLEF	n
A	16,2	115,3	14,8	2,2	6,3	0,33
B	17,7	121,5	14,6	2,2	6,2	0,4
C	4,0	28,2	7,2	1,5	17,1	0,21
D	3,2	21,3	9,7	1,2	15,5	0,13

Visando comparar as atividades e seletividades a uma mesma conversão, cerca de 17% para as amostras A e B e 4% para as amostras C e D, foi feita a interpolação usando os gráficos de 1 a 5.



De fato, as diferenças mais marcantes entre os zeólitos BETA e ZSM-12 são a atividade e seletividade a isomerização. Nas amostras A e B, observamos um valor intermediário tanto para a atividade quanto para a isomerização (Tabela 2), mostrando que estas amostras contem fases dos dois zeólitos.

TABELA 3
INTERPOLAÇÃO A ISOCONVERSÃO DOS GRÁFICOS 1-5

AMOSTRA	CONV	ATIVIDADE	SEL. ISOM.	i-C4/n-C4	SEL. OLEF	n
BETA	17	160,7	18	2	6,5	0,29
ZSM-12	17	98,5	13	2,2	7	0,3

TABELA 4
INTERPOLAÇÃO A ISOCONVERSÃO DOS GRÁFICOS 1-5

AMOSTRA	CONV	ATIVIDADE	SEL. ISOM.	i-C4/n-C4	SEL. OLEF	n
ZSM-12	4	83	14	2	7,5	0,29
ZSM-5	4	25	1,5	0,5	19	0,04

As diferenças entre os dois zeólitos (ZSM-5 e ZSM-12) são muito marcantes, e as duas amostras C e D apresentaram resultados intermediários (Tabela 2) entre os valores interpolados para cada zeólito separadamente, mostrando que elas são constituídas de fases dos dois zeólitos.

5. CONCLUSÕES

A transformação do n-hexano sobre zeólitos de poros médios entre os zeólitos A e Y como o ZSM-5, ZSM-12 e BETA, mostrou diferenças nas atividades e nas seletividades. A seletividade a isomerização e a razão i-C4/n-C4 apresentaram maiores valores para sistemas de poros maiores. Maior seletividade a olefinas em C4, C5, C6 e menor desativação por coque são mais favorecidos em sistemas de poros menores.

Usando-se os valores de atividade e seletividade puderam, ser caracterizadas amostras contendo mais de uma fase de zeólito, constituindo-se assim o método em um possível instrumento para acompanhamento da síntese de zeólitos.

6. REFERÊNCIAS

- (1) GUISET, M. et alli. Characterization of Acid Catalysts by Use of Model Reactions. IN: Chemical Reactions in Organic and Inorganic

Constrained Systems, Amsterdam, D. Reidel Publishing Company, 1986, 141-150.

- (2) WEISZ, P. B. et alli. Catalysis by Crystalline Aluminosilicates IV. Attainable Catalytic Cracking Rate Constants and Superactivity. J. Catal. (1966), 6, 278-287.
- (3) DONNELLY, S. P. et alli - How ZSM-5 works in FCC. IN: Symposium on Advances in FCC, New Orleans, 1987, Proceedings, New Orleans, American Chemical Society, 1987, p. 621-626.
- (4) CORMA A. et alli- Beta Zeolite Structural Properties and Activity and Selectivity for Catalytic Cracking. IN: Symposium on Advances in FCC, New Orleans, 1987, Proceedings, New Orleans, 1987, American Chemical Society, 1987, p. 632-637.
- (5) LA PIERRE, R. B. et alli - The Framework Topology of ZSM-12: a High Silica Zeolite. Zeolites (1985), 5(6), 346-348.
- (6) HIGGINS, J.B. et alli - The Framework Topology of Zeolite Beta. Zeolites (1988), 8, 446-52.
- (7) LAU, L.Y. et alli - PI 8506248, Brasil.
- (8) ROSINSKI, E.J. & RUBIN, M.K. - US 3832449, Estados Unidos.
- (9) WADLINGER, R.L. et alli - US 3308069, Estados Unidos
- (10) MOTA, C.J.A. & LAU, L.Y. - Catalytic Isomerization of n-Hexane Influence of the Pore Size on the Transition State. IN: CONFERÊNCIA DE FÍSICO-QUÍMICA ORGÂNICA, 7. Florianópolis, 1989. Anais.

ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS SOBRE CATALISADOR ÁCIDO SUPOSTADO

. Pedro Paulo Nunes¹
 . Cleso de Lima Horta Júnior²

RESUMO

Os ácidos Butanóico, Hexanóico e Octanóico foram utilizados como compostos modelo no estudo da transformação catalítica dos ácidos graxos, utilizando H_3PO_4 suportado em sílica como catalisador. Testes em branco foram realizados sobre o suporte.

ABSTRACT

Butanoic, Hexanoic and Octanoic acids were used as model compounds in the study of the transformation of fatty acids over H_3PO_4 mounted over silica.

1. INTRODUÇÃO

Estudos anteriores (1,2) mostraram que entre os produtos primários da transformação térmica ou catalítica dos triglicerídeos, principais componentes dos óleos vegetais, predominam os ácidos graxos, sendo posteriormente convertidos em hidrocarbonetos. No presente trabalho procura-se evidenciar os caminhos da transformação dos ácidos graxos em hidrocarbonetos. Estudos anteriores com óleos vegetais (3) indicaram o catalisador de H_3PO_4/SiO_2 como o mais promissor para esta transformação, bem como a faixa de temperatura mais conveniente a de 350 a 450°C. Para evitar excessivo craqueamento das cadeias, selecionou-se para estudo os ácidos butanóico, hexanóico e octanóico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O catalisador foi preparado por impregnação em sílica Davisil-62. Após a impregnação o catalisador foi seco a 120°C, por 16 horas. Imediatamente antes do início dos testes, o catalisador já montado no reator, foi submetido a um tratamento térmico a 450°C sob fluxo de N_2 , por duas horas. O catalisador foi caracterizado quanto a superfície específica total por

¹ Docteur Ingenieur, Chefe da Seção de Química do Instituto Militar de Engenharia.

² Engenheiro Químico, Professor do Instituto Militar de Engenharia.

Bet e quanto à acidez por titulação com N-butilamina e indicadores de Hammett. A superfície específica total do catalisador foi sensivelmente a mesma do suporte, 250 m²/g, indicando não haver alteração da área por efeito da adição do H_3PO_4 . A superfície do H_3PO_4/SiO_2 mostrou a distribuição de forças ácidas indicadas na figura a seguir.

Os testes catalíticos foram realizados no dispositivo mostrado na Figura 2 a seguir, o qual permite que um fluxo controlado, de $5,2 \times 10^{-5}$ gmoles/s de reagente, seja injetado no reator, juntamente com uma vazão controlada, de 0,59 cm³/s CNTP de N_2 , usado como gás de arraste. No reator o reagente é vaporizado sobre pérolas de vidro, e depois arrastado pelo N_2 através do leito catalítico, que contém 5g de catalisador. O dispositivo permite que durante o teste sejam recolhidas amostras das frações líquidas e das frações gasosas dos produtos.

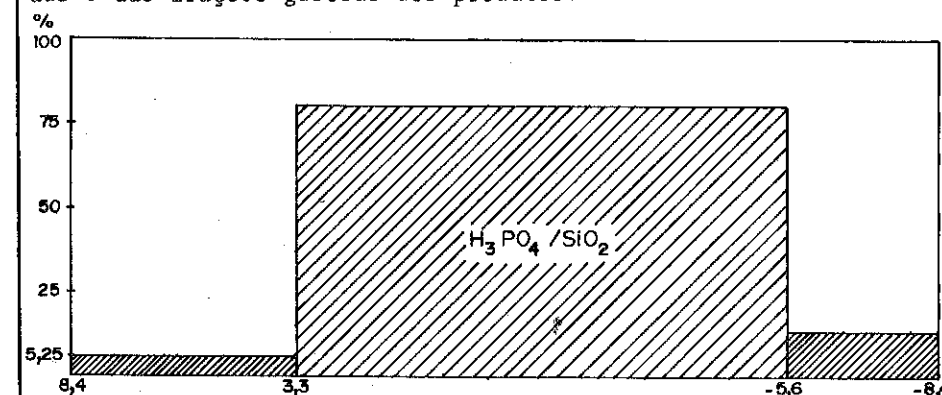


Figura 1 - Titulação com N-butilamina do H_3PO_4/SiO_2 - distribuição de forças ácidas.

Foram realizados testes catalíticos com os três compostos modelo, a três temperaturas, 450°C, 400°C e 350°C, sobre o catalisador, o H_3PO_4/SiO_2 , e sobre o suporte, a sílica.

As frações gasosas dos produtos dos testes catalíticos foram analisadas em um cromatógrafo a gás, equipado com coluna porapak Q e detector de condutividade térmica. As frações líquidas foram analisadas no mesmo cromatógrafo equipado com coluna capilar modelo RSL 150, com 50 m, em programação de temperatura de 50 a 260°C, a 12°C/min, e detector de ionização de chama.

Nas frações líquidas, foi notada a presença em grandes proporções, de substâncias que não puderam ser identificadas na cromatografia gasosa, mas que puderam ser isoladas por saponificação seguida de recristalização em água-álcool, para o caso da substância derivada do ácido octanóico, ou

de evaporação das frações mais leves, para o caso das substâncias derivadas dos ácidos hexanóico e butanóico. Tais substâncias foram submetidas a espectrometria de infravermelho, RMN^1H , RMN^{13}C e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Concluiu-se que tais substâncias eram cetonas, identificadas como sendo a 4-heptanona, derivada do ácido butanóico, a 6-undecanona, derivada do ácido hexanóico e a 8-pentadecanona, derivada do ácido octanóico. Além destas, foram identificadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, a 2-eneanona, nas frações líquidas dos produtos dos testes realizados com o ácido octanóico e uma cetona de onze átomos de carbono, de fórmula $n\text{-C}_5\text{H}_9\text{-CO-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ ou ciclopentil-CO-(CH₂)₄-CH₃, nas frações líquidas dos produtos dos testes realizados com o ácido hexanóico.

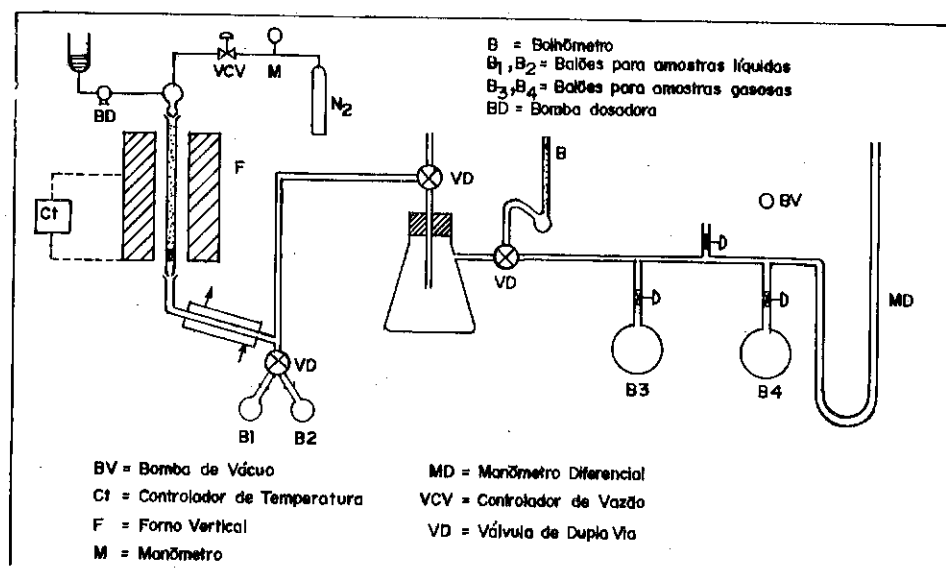
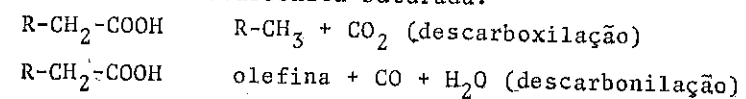


Figura 2 - Dispositivo experimental.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os produtos de todos os testes catalíticos qualitativamente não diferem muito quando passamos de um teste para outro. Tais produtos são:

a) CO, CO₂, H₂O e hidrocarbonetos saturados e insaturados, com cadeia carbônica de um até um átomo de carbono a menos que o ácido graxo original, evidenciando ocorrer as reações representadas a seguir, onde R significa cadeia hidrocarbônica saturada.



b) Cetonas simétricas de cadeia linear, saturada, com o dobro menos um átomos de carbono que o ácido graxo original.

c) Cetonas de cadeia molecular menor que as descritas no item anterior, indicando que ocorre o craqueamento da cadeia molecular das cetonas.

d) Hidrocarbonetos de cadeia molecular saturada com o dobro menos um átomos de carbono que o ácido graxo original. Tais hidrocarbonetos parecem ser oriundos das cetonas descritas no item b. Transformações de cetonas em hidrocarbonetos sobre H₃PO₄/SiO₂ já são conhecidas na literatura (6), e ocorrem provavelmente por meio de enolação, seguida de formação de carbinol e posterior desidratação. Tais hidrocarbonetos ocorreram somente no início dos testes catalíticos realizados sobre ácidos de Brønsted, indicando que sua formação ocorre sobre os sítios de Brønsted mais fortes.

e) Hidrocarbonetos de cadeia carbônica menores que os descritos no item anterior, indicando ocorrer reações de craqueamento de hidrocarbonetos.

A análise quantitativa dos produtos dos testes catalíticos revelou que nos testes realizados sobre o suporte, SEM o ácido, a composição é praticamente constante, a transformação do ácido graxo muito pequena, e os hidrocarbonetos oriundos das reações de descarboxilação e descarbonilação ausentes ou presentes apenas com traços. A análise quantitativa revelou também que no início dos testes realizados sobre o H₃PO₄/SiO₂, a transformação do ácido graxo é quase total, sendo os hidrocarbonetos oriundos das reações de descarboxilação e descarbonilação os principais produtos, indicando que, para os ácidos graxos utilizados, a formação de tais hidrocarbonetos é devida, em sua maior extensão, à ação catalítica. Os cromatogramas da Figura 3 a seguir ilustram estas observações.

A comparação dos resultados das análises quantitativas dos produtos dos testes realizados, nas mesmas condições, sobre o catalisador e sobre o suporte, revelou que no início dos testes realizados sobre o catalisador, a formação de cetonas ocorre em proporções várias vezes maiores que o observado nos testes realizados sobre o suporte, indicando que a geração de cetonas ocorre também devido a ação catalítica.

Na Figura 7 a seguir, é mostrada a variação com o tempo, das porcentagens mássicas da 8-pentadecanona, e dos hidrocarbonetos oriundos da descarbonilação e descarboxilação, na fração líquida, dos produtos dos testes realizados, a 673K com o ácido octanóico, sobre H_3PO_4/SiO_2 . A figura mostra que no início do teste catalítico, a descarboxilação e a descarbonilação são favoráveis, e que a formação de hidrocarbonetos e a formação da cetona variam sempre, de formas inversas, indicando que tais compostos são oriundos de reações paralelas.

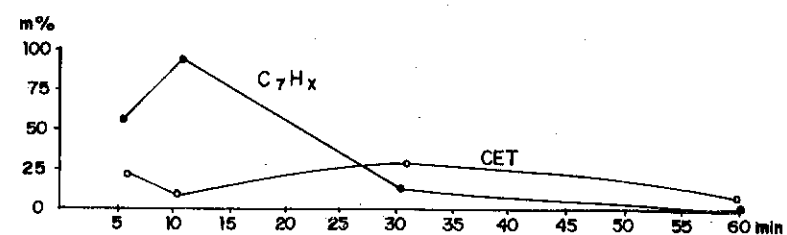


Figura 7 - Porcentagens de hidrocarbonetos com sete átomos de carbono, C_7H_x , e de 8-pentadecanona, CET, na fração líquida, dos testes catalíticos realizados a 673K, com o ácido octanóico, sobre H_3PO_4/SiO_2 .

4. CONCLUSÃO

A transformação dos ácidos graxos em hidrocarbonetos ocorre através de três reações paralelas, a descarboxilação, a descarbonilação e a formação de cetonas, que é seguida pelo craqueamento da cadeia das cetonas, ou paralelamente, pela transformação das cetonas em hidrocarbonetos de mesmo número de carbono, que por sua vez também sofreu craqueamento da cadeia molecular.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) NUNES, P.P. Hydrocraquage de l'Huile de Soja sur des Catalyseurs au Rhodium et au Ruthenium Supportes, These de Docteur-Ingenieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1984.
- (2) OOI, T.L. & Ong, A. Reaction of Palm Stearin Catalysed by Ni(II) Ion-Exchanged Zeolite 13X, Kuala Lumpur, Malaysia, Yakagatu, 35(5), 1986, p. 354.358.
- (3) FERNANDES, M.A.G. Acidez do Catalisador Sólido e Craqueamento do Óleo Vegetal, Tese de Mestrado, IME, Rio de Janeiro, 1984.
- (4) JUGE, B.F. & Fray, A. Reaction of Ketones and Related Compounds with Solid Supported Phosphoric Catalyst, J. Org. Chem., USA, Vol. 35, Nº 6, 1970, p. 1876-1880.

EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES
Ir/Al₂O₃ COM O NÚMERO DE IMPREGNAÇÕES

- . Gilberto Marques da Cruz ¹
- . David dos Santos Cunha ²
- . Turíbio Gomes Soares Neto ³

RESUMO

Catalisadores de Ir/Al₂O₃ com teores metálicos compreendidos entre 4,4 e 31% foram preparados por impregnações sucessivas, com o uso de soluções H₂IrCl₆.xHCl (x = 3,0; 1,0 e 0,01N). Estes catalisadores foram caracterizados físico-quimicamente utilizando-se métodos analíticos tais como: gravimetria, adsorção volumétrica de H₂ e N₂, condutivimetria e microscopia eletrônica de transmissão. Pode-se verificar a alteração das seguintes propriedades físico-químicas em função do número de impregnações: aumento do diâmetro médio de poros, diminuição do volume de poros e um aumento de cloro residual, este último surgindo significativamente somente após a terceira impregnação.

ABSTRACT

Ir/Al₂O₃ catalysts with metallic contents ranging from 4.4% to 31% were prepared by the method of consecutive impregnation with the use of H₂IrCl₆.xHCl solutions (x = 3.0, 1.0 and 0.01 N). These catalysts were characterized by analytical methods such as gravimetry, H₂ and N₂ volumetric adsorption, conductivimetry, and transmission electronic microscopy. It was possible to observed changes in the following physical and chemical properties as a function of the number of impregnations: increase of pore mean diameter, decrease of porous volume and increase of the quantity of residual chlorine, the latter appearing significantly only after the third impregnation.

1. INTRODUÇÃO

A utilização, em grande escala da hidrazina como monopropelente em sistema micropropulsivo somente ocorreu a partir do desenvolvimento de um catalisador de irídio suportado sobre alumina, no caso o SHELL 405 (1), capaz de iniciar a decomposição espontaneamente e reproduzivelmente da hi

¹ Docteur-Ingenieur, Professor do Instituto Militar de Engenharia.

² Mestre em Ciências, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Espaciais.

³ Mestre em Ciências, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Espaciais.

drazina no estado líquido à temperatura ambiente (293 K), e gerando os gases de decomposição a uma temperatura elevada (~1373 K). Estes sistemas micropropulsivos são destinados ao controle da órbita e da atitude de satélites no espaço (2).

Para que um catalisador Ir/Al₂O₃ apresente atividade elevada, decompondo espontaneamente a hidrazina com múltiplas partidas, é essencial que o metal esteja presente com um teor compreendido entre 30 e 40% (3). O metal deve ser depositado sobre o suporte de maneira uniforme, na forma de partículas discretas com dimensões entre 10 e 50 Å, suficientemente separadas umas das outras para dificultar a sua sinterização.

Uma distribuição uniforme não pode ser obtida pelos métodos convencionais de preparação; por esta razão é necessário utilizar um método especial que permita que o irídio se difunda para o interior dos poros do suporte (4). Esta penetração do metal na alumina serve a três propósitos: i) ajuda na transferência do calor por todo o grão, o que reduz consideravelmente o choque térmico sobre o suporte; ii) aumenta a resistência mecânica do suporte e iii) permite a continuidade da ação catalítica, mesmo após um grande decréscimo da área metálica na superfície externa da alumina, provocada pelas repartidas.

O método especial empregado na preparação de catalisadores Ir/Al₂O₃ com elevado teor metálico, foi o de impregnações sucessivas. Portanto, o objetivo deste trabalho é o de verificar a evolução de algumas propriedades físico-químicas dos catalisadores com o número de impregnações utilizadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação do Precursor - H₂IrCl₆

Os precursores usados nas impregnações sucessivas da alumina foram soluções de ácido hexacloroirídico (H₂IrCl₆), preparados a partir da cloração por via seca do irídio em pó (5).

2.2 - Preparação dos Catalisadores - Ir/Al₂O₃

Os catalisadores de Ir/Al₂O₃, com teores metálicos entre 4,4 e

31,1% foram preparados através do método de impregnações sucessivas. De acordo com o teor de metal depositado, efetuou-se de uma a três impregnações. Para a preparação destes catalisadores foram utilizados a alumina Al-111-71, cedida pela Rocco do Brasil, com o volume poroso total de 0,9 cm³/g e área específica total de 302 m²/g, e três soluções de ácido hexa cloroirídico (H₂IrCl₆.xHCl) com acidez livre (xHCl) de 3,0; 1,0 e 0,01N.

Após cada impregnação, o catalisador foi secado em estufa a 393 K por 15 horas e, depois, reduzido a 673 K durante 4 horas sob corrente de hidrogênio.

2.3 - Caracterização dos Catalisadores

2.3.1 - Determinação do Diâmetro Médio das Partículas Metálicas

O diâmetro médio das partículas foi determinado pelo método volumétrico (adsorção de H₂) (6) e por microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução (7).

2.3.2 - Determinação da Porosidade

O volume e a distribuição de microporos e mesoporos na faixa de 20 a 600 Å de diâmetro foram determinados a partir das isotermas de adsorção - dessorção de N₂ à temperatura do nitrogênio líquido (8).

2.3.3 - Determinação do Teor de Cloro Residual

O teor de cloro residual foi determinado de acordo com o seguinte procedimento experimental (9):

- maceração do catalisador e dissolução em solução de ácido nítrico 0,5N.
- dosagem de íons cloretos por eletrodo de íon específico.

2.4 - Determinação da Acidez Livre

A acidez livre (xHCl) das soluções de H₂IrCl₆.xHCl foi determinada utilizando o seguinte procedimento (5).

- uma alíquota (1 cm³) da solução foi colocada em uma célula e esta foi introduzida em um forno tubular; a seguir a amostra foi submetida a uma fluxo de hidrogênio por 24 horas a temperatura ambiente.

te. Posteriormente, a amostra foi aquecida por 2 horas à 673 K enquanto que, simultaneamente, os gases emanados da redução do metal foram recolhidos em um volume conhecido de água por borbulhamento. A acidez livre da solução foi determinada por condutivimetria.

2.3.5 - Determinação do Teor de Irídio dos Catalisadores

O teor de irídio foi determinado pelo método gravimétrico (6).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das caracterizações das três séries dos catalisadores são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Resultados das Caracterizações dos Catalisadores

Catalisador	Teor metálico (%)	Acidez livre (N)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)	Teor de cloro residual (%)	^(f)	^(e)	^(d)
						$\bar{d}_{part.}$ volum.	$\bar{d}_{part.}$ Microsc.	
Série 1	02/71 (a)	7,4	3,0	0,71	114,0	-	16	16
	03/71 (a)	10,0	3,0	0,72	120,0	2,3	26	24
	04/71 (b)	23,5	3,0	0,59	130,0	1,5	26	24
	05/71 (c)	31,1	3,0	0,50	140,0	3,5	26	28
Série 2	16/71 (a)	4,4	1,0	0,73	-	1,3	16	15
	17/71 (a)	11,3	1,0	0,57	84,0	-	15	16
	18/71 (b)	21,0	1,0	0,52	120,0	1,6	21	24
	19/71 (c)	29,5	1,0	0,53	120,0	2,1	21	21
Série 3	07/71 (a)	4,8	0,01	0,75	74,0	1,3	14	13
	08/71 (a)	13,6	0,01	0,62	88,0	1,1	18	16
	09/71 (b)	21,0	0,01	0,60	124,0	1,3	19	18
	10/71 (c)	27,3	0,01	0,55	142,0	3,2	20	20
Al-111-71	-	-	0,75	116,0	1,1	-	-	-
Cl-111-71	-	1,0	0,80	150,0	6,0	-	-	-

a) uma impregnação; b) duas impregnações sucessivas; c) três impregnações sucessivas; d) obtidos por Mic. Elet. de Transmissão; e) obtidos por volumetria; e f) (massa de cloro residual/massa da amostra) x 100.

Tabela 2 - Evolução da Porcentagem Cumulativa dos Volumes de Poros das Amostras em Função de Faixas de Diâmetros de Poros.

Catalisador	FAIXAS DE DIÂMETROS DE POROS (Å)							
	20-40	40-80	80-120	120-160	160-200	200-240	240-280	280-320
02/71	-	23	61	87	96	98	99	100
03/71	5	25	56	91	93	96	98	100
04/71	-	19	43	75	93	98	100	-
05/71	-	18	44	72	92	98	99	100
17/71	6	40	73	92	95	97	98	100
18/71	-	23	50	86	97	99	100	-
19/71	-	13	50	77	97	99	100	-
07/71	21	50	88	97	99	100	-	-
08/71	5,0	42	76	95	99	100	-	-
09/71	-	22	38	95	99	100	-	-
10/71	-	7	19	92	100	-	-	-
Al-111-71	6	29	52	73	91	96	98	100
Cl-111-71	3,0	18	22	41	90	97	100	-

De acordo com estes resultados pode-se observar que:

- os catalisadores da 2ª e 3ª séries, com acidez livre 1,0 e 0,01 N respectivamente, apresentaram uma diminuição dos diâmetros médios de poros após uma impregnação, quando comparados ao diâmetro médio de poros da alumina. O mesmo não foi observado para os catalisadores da 1ª série, com acidez livre 3,0N, indicando que o efeito de redução do diâmetro médio de poros causado pela introdução do metal é compensado pelo ataque do cloro à alumina (Figura 1).
- para todas as séries de catalisadores, o aumento do teor metálico e do número de impregnações levam a uma diminuição do volume de poros e a um aumento do diâmetro médio de poros (Tabela 1);
- quando do emprego de acidez livre 0,01N (3ª série de catalisadores), após a 1ª impregnação desaparecem os poros de grandes diâmetros ($\phi > 160 \text{ \AA}$), enquanto que após as 2ª e 3ª impregnações são os poros de pequenos diâmetros ($\phi < 80 \text{ \AA}$) que tendem a desaparecer, ambos os fenômenos provocando uma concentração do volume poroso re-

sidual numa faixa estreita e intermediária de diâmetros de poros. (ver tabela 2);

- no caso de utilização de uma solução de impregnação com acidez livre elevada (3,0 N - 1ª série de catalisadores), os efeitos simultâneos de alargamento dos poros causado pela alta acidez livre e de estreitamento de poros provocado pela introdução do metal se compensam, fazendo com que as distribuições percentuais dos volumes de poros dos catalisadores não se afastem muito daquele da alumina inicial;
- para a 2ª série de catalisadores, preparada com solução de impregnação de acidez livre pouco elevada (1 N), a evolução da distribuição percentual do volume de poros com o nº de impregnações é intermediária àquelas das outras 2 séries, observando-se uma pequena concentração de diâmetros de poros na faixa de 80 a 120 Å;
- para os catalisadores preparados com uma e duas impregnações, o teor de cloro residual pouco diferiu daquele originalmente existente no suporte, o que mostra que os tratamentos de redução foram eficientes. No entanto, para os catalisadores preparados com três impregnações, o teor de cloro residual mostrou-se bem maior, em particular quando do uso de acidez livre elevada e de acidez livre muito baixa. No primeiro caso, a existência de algumas grandes partículas metálicas poderia explicar tal comportamento (7), enquanto que, no segundo caso tal comportamento pode ser explicado pela evolução do Ir^{IV} para Ir^{III} em solução, com um conseqüente aumento da dificuldade de redução do complexo de Ir^{III} formado (10);
- os resultados de diâmetro médio de partículas metálicas, obtidos por volumetria, foram confirmados por microscopia eletrônica de transmissão, o que indica que a existência de cloro residual não interfere significativamente com a adsorção química de H₂; e
- quando das impregnações da alumina Al-111-71 com uma solução de HCl 1 N, efetuadas por três vezes e seguida de redução sob H₂, observou-se um aumento do diâmetro médio de poros, o que comprova que realmente ocorre um ataque de alumina pelo cloro, produzindo-se assim um alargamento dos poros. Além disso, a decloração neste caso

é bem mais difícil, possivelmente devido à formação de um complexo superficial.

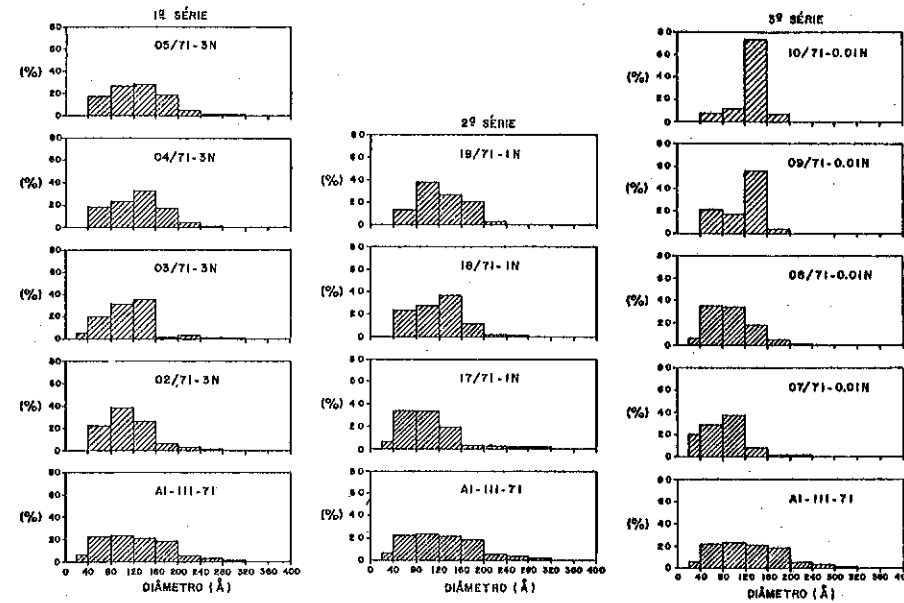


Fig. 1 - Histogramas da distribuição da porcentagem do volume de poros por faixas de diâmetro de poros das três séries de catalisadores, em função do número de impregnações.

4. CONCLUSÕES

Qualquer que tenha sido a acidez livre da solução de H_2IrCl_6 empregada, o aumento do número de impregnações, quando da preparação de catalisadores Ir/Al_2O_3 de elevado teor metálico, ocasionou as seguintes alterações em suas propriedades físico-químicas:

- diminuição do volume de poros e
- aumento do diâmetro médio dos poros.

Enquanto que o emprego de uma solução de impregnação com baixa acidez livre (0,01 N) conduziu a uma distribuição do volume de poros em uma faixa estreita de diâmetros, a utilização de soluções com acidez livre mais elevada (1,0 e 3,0N) manteve a distribuição do volume de poros dos

catalisadores não muito afastada daquela da alumina usada como suporte.

O teor de cloro residual somente mostrou-se bem maior que o da alumina após a terceira impregnação porém, a presença deste cloro não interferiu significativamente na quimissorção de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ARMSTRONG, W.E. et alii. Catalyst comprising Ir and Ru for hydrazine decomposition. U.S. 4.124.538, 1978.
- 2- MOYNIHAM, P.I. Minimum impulse tests of 0,45 N liquid hydrazine catalytic thrusters. Jet Propulsion Laboratory Quarterly Technical Review, 2 (1): 3-16, Apr. 1972.
- 3- CONTOUR, J.P. Sur la décomposition catalytique de l'hydrazine mise au point d'un nouveau catalyseur et étude de quelques unes de ses propriétés superficiales. These de Doctorat D'etat es Sciences Physiques, Paris, Faculté des Sciences de Paris, 1970, 177p.
- 4- SCHMIDT, E.W. Hydrazine and its derivatives; preparation, properties, applications. New York, John Wiley & Sons, 1984, 1051p.
- 5- CUNHA, D.S. et alii. Ácido hexacloroirídico; preparação e análise. São José dos Campos, INPE, 1986. 8p. (INPE-4053-RPI/164).
- 6- CRUZ, G.M. et alii. Correlação entre o teor metálico e o tipo de sítios existentes em catalisadores Ir/Al_2O_3 . In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 4., Canela, 1987. Anais. Canela, 1987, p.346.
- 7- CRUZ, G.M. e CUNHA, D.S. Diâmetro médio de partículas metálicas em catalisadores Ir/Al_2O_3 ; estudo comparativo por adsorção volumétrica de H_2 e por microscopia eletrônica de transmissão. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA, Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, 1988.

- 8- PALAZZO, M., Preparação de aluminas e estudo das suas propriedades morfológicas e superficiais. Tese de mestrado em Ciência em Química. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 1976, 116p.
- 9- LECLERE, C. Étude physico-chimique de la nature de l'iridium déposé dans un catalyseur a support d'alumine. These de Doctorat D'etat es Sciences Physiques, Paris, Université de Paris, 1972, 43p.
- 10- MOROZ, E.M. et alii. Structure and chemisorption characteristics of supported iridium in iridized alumina catalysts. Kinetics and Catalysis, 19: 828-832, 1978.

ESTUDO POR R.P.E. E POR I.V. DE ZEÓLITA ZSM-5
MODIFICADA POR CROMO

- . Gilberto Marques da Cruz¹
- . Cristina Marques Malavolta Sacht²
- . Cynthia Fraga Scofield³
- . Turíbio Gomes Soares Neto⁴

RESUMO

A utilização das técnicas de caracterização por R.P.E. e por adsorção/desorção de NH_3 ou de H_2O , acompanhadas por I.V., evidenciou que as diferenças de atividade e de seletividade, observadas na reação de desidratação do etanol a 473K com o emprego de catalisadores Cr-ZSM-5, preparados por troca iônica ou por impregnação com soluções de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, são devidas a novos sítios ácidos ligados ao Cr(V) ocupando posições catiônicas, e provavelmente, a sítios originais da ZSM-5 tornados acessíveis pela remoção de amorfos e/ou a obstruções parciais dos canais provocadas pela introdução de heteroelemento.

ABSTRACT

The EPR and adsorption/desorption of NH_3 or H_2O monitored by IR were used as characterization techniques for Cr-ZSM-5 materials. These catalysts were prepared by ionic exchange or impregnation with solutions of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The differences in activity and selectivity observed for those catalysts in the ethanol dehydration reaction at 473K are due to new acid sites bonded to the Cr(V) in cationic positions, and probably to the ZSM-5 / original sites which were made accessible by the removal of amorphous materials and/or partial obstructions of the channels caused by the introduction of the heteroelement.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas sintéticas que têm sido mais utilizadas nos estudos de modificações com cromo são as dos tipos A, X e Y (1 a 7).

Garwood et alii(7) constataram que zeólitas X e Y, tratadas por refluxo com soluções aquosas de CrCl_3 , sofreram desaluminização parcial, uma parte do cromo permanecendo na zeólita lavada (retenção de Cr superior a 30-40% da desaluminização). Tal fato e a comparação das atividades catalíticas destes materiais com aluminossilicatos amorfos contendo Cr(III) levaram estes autores a concluir que uma parte do Al(III) foi substituído por Cr(III). No entanto, as análises de raio X não evidenciaram ter ocorrido

¹ Doutor em Química, Professor da Seção de Química/IME.

² Mestre em Química, Professora da Seção de Química/IME.

³ Mestre em Química, Aluna de Doutorado - IME

⁴ Mestre em Química, Pesquisador - INPE

rindo substituição isomórfica.

Trabalhos referentes a modificações de ZSM-5 pré-formada por cromo são mais raros (8 a 10).

Wichterlová et alii (8), empregando zeólitas Y e H-ZSM-5 modificadas por Cr na reação de polimerização do etileno, atribuíram a considerável atividade de zeólitas CrH-Y, intensivamente oxidadas, à formação de Cr(V) finamente disperso no interior das cavidades zeolíticas. No entanto, o efeito catalítico do Cr na H-ZSM-5 não foi observado, devido à alta atividade da zeólita H-ZSM-5 nesta reação e à rápida desativação dos materiais CrH-ZSM-5 e H-ZSM-5 provocada pelos produtos da reação. Técnicas de caracterização tais como I.V., R.P.E. e espectroscopia fotoeletrônica de raios X evidenciaram que os íons Cr ocupavam posições catiônicas tanto na zeólita Y como na ZSM-5.

Chen e Bao(9) estudaram ZSM-5 modificadas por vários heteroelementos, inclusive o Cr, verificando que a acidez total, o número de sítios ácidos fortes e as dimensões dos poros, diminuíram com as modificações, enquanto que o número de sítios ácidos fracos aumentou.

Soares Neto(10) modificou ZSM-5, por troca iônica ou por impregnação, com o emprego de soluções de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Os resultados obtidos na reação de desidratação do etanol, a 473K, evidenciaram que as modificações de atividade e/ou seletividade observadas dependiam do método utilizado para a introdução do heteroelemento. No entanto, quando a reação foi efetuada a 523K, todos os materiais, modificados ou não por cromo, mostraram comportamentos semelhantes. As técnicas de caracterização empregadas pelo autor em questão permitiram que apenas hipóteses relativas ao papel do cromo fossem levantadas.

O objetivo do presente trabalho foi o de dar continuidade aos estudos iniciados por Soares Neto(10), evidenciando, pelo emprego de R.P.E. e de adsorção/dessorção de NH_3 ou H_2O acompanhadas por I.V., o estado de oxidação do Cr e as alterações por ele provocadas quanto ao número e força dos sítios ácidos da zeólita.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O método e as condições de preparação da ZSM-5 utilizada já foram apresentados em trabalho anterior (11).

A Tabela 1 resume as condições de introdução do Cr, bem como as composições químicas dos materiais resultantes.

Tanto a zeólita original como aquelas modificadas foram caracterizadas com o uso das seguintes técnicas:

- difração de raios X (equipamento marca PHILLIPS, constituído de uma fonte geradora de raios X PW 1140/00/60, de um goniômetro PW 1050/25, de um detector de cintilação PW 1964/20 e de um monocromador E3/202 GYW 76-16);

- microscopia eletrônica de varredura (microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM U3);

- análise química (espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN, modelo AA-1475);

- ressonância paramagnética eletrônica (aparelho de R.P.E. marca VARIAN, modelo E-12);

- medida de capacidade de poros (medidor de área específica CG 2000, utilizando uma mistura de 9,4% de N_2 e 90,6% de He); e

- adsorção/dessorção de NH_3 ou de H_2O monitorada por espectroscopia no infravermelho (espectrômetro PERKIN-ELMER-FT-1710).

Os diferentes materiais foram testados na reação de desidratação do etanol a 473K. O dispositivo experimental compreendeu basicamente um sistema de purificação de gases, um conjunto saturador-condensador, um reator contínuo em vidro pirex e equipamentos de análise (cromatógrafo em fase gasosa VARIAN-1420 e integrador-processador C.G.-100).

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A desaluminização da zeólita original, provocada pela introdução do cromo, é função do método empregado (ver Tabela 1).

Enquanto que o método de impregnação não altera o teor de alumínio da zeólita, o processo de troca iônica provoca uma desaluminização do material original, a qual é mais acentuada quando do tratamento de modificação a temperatura mais elevada (amostra M4 - T = 323K).

No que se refere ao teor de cromo introduzido, observa-se que o método de impregnação conduz a altos percentuais em heteroelemento, pouco inferiores aos valores teóricos desejados. No entanto, o processo de troca iônica conduz a teores de cromo muito baixos.

A Tabela 2 apresenta dados que relacionam o percentual de desaluminização das amostras preparadas por troca iônica, bem como o percentual de retenção de cromo em relação à desaluminização.

Verifica-se que o percentual de cromo retido, em relação ao percentual de desaluminização é muito baixo, principalmente quando se comparam tais resultados com aqueles citados por Garwood et alii(7) (30 a 40%). Tal discrepância pode ser atribuída ao fato de que estes últimos autores trabalharam com zeólitas X e Y, que apresentam canais e cavidades de dimensões maiores que aquelas dos canais da ZSM-5.

TABELA 1
CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES E SUAS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS

CATALISADOR	ZEÓLITA ORIGINAL	MÉTODO DE MODIFICAÇÃO COM CROMO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE Cr (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	TEMPERATURA DE MODIFICAÇÃO COM CROMO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA			
					% Na ₂ O	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃ % Cr ₂ O ₃	
M	H-ZSM-5	-	-	-	0,05	95,35	4,67	-
M ₁	H-ZSM-5	impregnação	(b)	298	0,08	94,17	4,72	0,47
M ₂	H-ZSM-5	impregnação	(c)	298	0,08	94,00	4,80	1,27
M ₃	NH ₄ ⁺ ZSM-5	troca iônica	0,02 M	298	0,08	95,49	4,13	0,029
M ₄	NH ₄ ⁺ ZSM-5	troca iônica	0,02 M	323	0,08	95,58	3,63	0,037
M ₅	H-ZSM-5	troca iônica	0,02 M	298	0,05	95,08	4,16	0,012

(a) Percentagem de cristalização da amostra original em estrutura do tipo ZSM-5=75%, determinada por difração de raio X(14,15), utilizando-se uma amostra padrão fornecida pelo CENPES - PETROBRÁS, considerada como 100% cristalina. O uso desta técnica e da espectroscopia de infravermelho (16, 17) permitiram evidenciar a presença de óxido de silício IV e amorfos como impurezas.

(b) Concentração necessária para a obtenção de catalisador com 0,5% em cromo (peso/peso).

(c) Concentração necessária para a obtenção de catalisador com 1,0% em cromo (peso/peso).

Observação: Os catalisadores, após modificações com cromo, foram secos em estufa a 393K por 16 ho - ras e calcinados ao ar a 823K por 8 horas. Não foi verificada qualquer alteração no percentual de cristalização em ZSM-5 devida à introdução do cromo.

TABELA 2
PERCENTAGEM DE DESALUMINIZAÇÃO E RETENÇÃO DE CROMO EM RELAÇÃO À DESALUMINIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MODIFICADAS POR CROMO

AMOSTRA	% DE DESALUMINIZAÇÃO	átomos de Cr retidos / átomos de Al retirados x 100
M ₃	12	3,85%
M ₄	24	2,40%
M ₅	8	1,71%

Quando da utilização dos diferentes catalisadores no teste catalítico com a reação de desidratação do etanol, a 473K, os resultados obtidos mostraram-se bastante diversos (ver Tabela 3).

TABELA 3
RESULTADOS OBTIDOS NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL A 473K

CATALISADOR	% CONVERSÃO DO ETANOL	SELETIVIDADE RELATIVA (% eteno/% éter)
M	55,0	0,3
M ₁	46,3	3,0
M ₂	49,7	2,6
M ₃	48,6	0,4
M ₄	58,0	0,8
M ₅	70,7	12,6

- Gás de arraste: N₂ (30 cm³.min⁻¹)
- Temperatura do condensador : 286K.

A que atribuir as diferenças observadas em atividade e seletividade relativa?

Sabe-se que apenas o Cr(V) apresenta papel ativo como sítio catalítico, enquanto que as demais espécies são inativas (8 e 12).

A caracterização por R.P.E. levou aos resultados apresentados na Tabela 4 e na Figura 1.

É possível constatar que as amostras M₁ e M₂, preparadas por impregnação e contendo altos percentuais de cromo, são as que apresentam maiores intensidades em Cr(V). No entanto, em termos relativos, são as amostras preparadas por troca iônica (M₃ a M₅) as que apresentam maiores frações do cromo introduzido na forma de Cr(V).

O exame da Figura 1 permite observar, ainda, que enquanto as amostras M₁, M₂ e M₃ possuem parte do cromo na forma de Cr₂O₃, a amostra M₄, prepara-

da a partir de NH_4 -ZSM-5 a uma temperatura mais elevada (323K), apresenta Cr(V), Cr_2O_3 e Cr^{3+} (livre), esta última espécie sendo provavelmente devido a uma interação com a zeólita inicial. De todas as amostras, somente a M_5 , preparada por troca iônica a partir da forma H-ZSM-5, foi a que revelou apenas a existência da espécie Cr(V)

TABELA 4
ANÁLISE DO Cr(V) POR R.P.E. E RAZÃO INTENSIDADE EM Cr(V)/PORCENTAGEM DE CROMO DOS CATALISADORES Cr-ZSM-5

AMOSTRA	INTENSIDADE EM Cr(V)	RAZÃO INTENSIDADE EM Cr(V)/PORCENTAGEM DE Cr
M_1	14,6	46,6
M_2	19,4	22,9
M_3	4,2	210,0
M_4	3,0	120,0
M_5	1,8	225,0

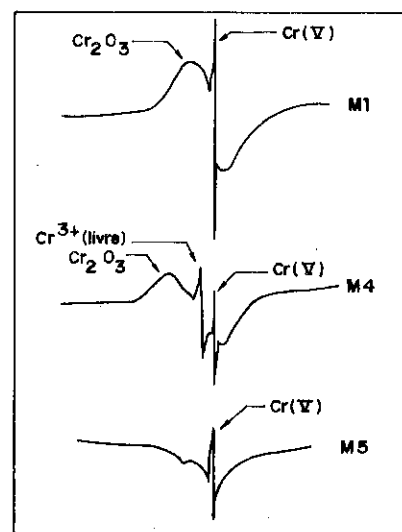


FIGURA 1 - Espectros de R.P.E. de zeólitas ZSM-5 modificadas por cromo (resultados qualitativos). As amostras M_2 e M_3 apresentam espectros semelhantes àquele da amostra M_1 .

A espécie Cr(VI) não foi analisada para estas amostras, porém experiências em curso com outra série de Cr-ZSM-5 têm indicado de forma indireta a sua presença, já que calcinação a temperaturas superiores a 723K levam a uma diminuição da intensidade de Cr(V).

Para que o Cr(V) detectado nas amostras tenha algum papel ativo na reação catalítica estudada, é preciso que esta espécie promova o aparecimento de sítios ácidos.

Após um tratamento de pré-calcinação sob O_2 (673K/5h), todas as amostras foram submetidas à adsorção de NH_3 à temperatura ambiente, seguida de dessorções a temperaturas crescentes. Tais experiências foram monitoradas por espectroscopia de I.V. A Figura 2 apresenta, como exemplo, alguns dos espectros obtidos para a amostra M_4 .

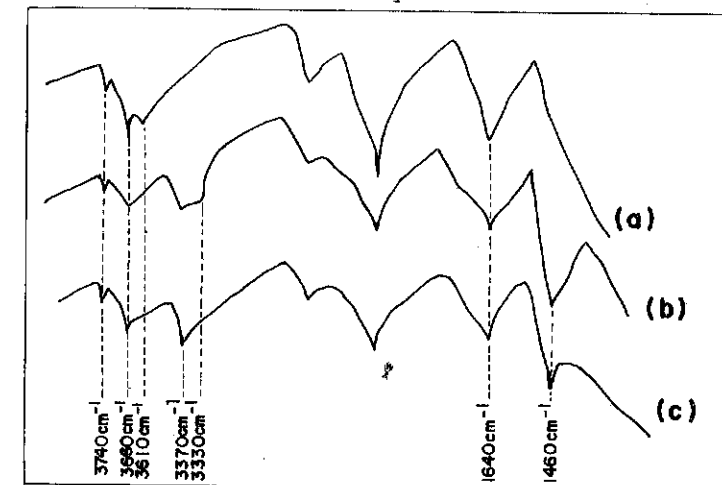


FIGURA 2 - Evolução dos espectros de I.V. da amostra M_4 .

(a) Após pré-calcinação sob O_2 a 673K/5h, seguida de vácuo a 673K/4h.

(b) Após adsorção de NH_3 (2,66 kPa) a 298K, seguida de vácuo a 298K/15min.

(c) Após dessorção de NH_3 a 473K/2h.

Os resultados obtidos para todos os materiais evidenciaram que:

- os sítios de Lewis, correspondentes às bandas a 3330 e 1640cm^{-1} , aparecem fracamente após a adsorção de NH_3 e já estão ausentes quando a temperatura de dessorção se eleva a 473K, o que evidencia que os mesmos não podem participar ativamente em reações efetuadas a temperaturas desta ordem;

- a adsorção de amônia sob a forma de NH_4^+ , representada pelas bandas a 3370 e 1460cm^{-1} é mais acentuada e se mantém até a temperatura de dessor-

ção de 473K, o que indica que os sítios de Brønsted são aqueles responsáveis pela atividade dos catalisadores; e

- das 3 bandas existentes entre 3740 e 3610 cm^{-1} , todas referentes aos grupos OH, apenas a que aparece a 3610 cm^{-1} é representativa da acidez de Brønsted das zeólitas ZSM-5 (13).

No caso da amostra M, as intensidades das bandas a 3660 e 3610 cm^{-1} , após calcinação, são semelhantes, enquanto que para as demais amostras, to das modificadas por cromo, a intensidade da banda a 3610 cm^{-1} é bem inferior àquela da banda a 3660 cm^{-1} . No entanto, as intensidades da banda a 3610 cm^{-1} para as amostras M₁ a M₅ são superiores àquela da amostra original M. A figura 3 ilustra esquematicamente os espectros obtidos com a amostra M₅, representativa dos materiais modificados. Experiências efetuadas com adsorção de H₂O (2,66 kPa) à temperatura ambiente, seguida de dessorção a temperaturas crescentes, mostraram que, no caso das amostras modificadas com cromo, a banda a 3610 cm^{-1} aumentava de intensidade, aproximando-se daquela apresentada pela banda a 3660 cm^{-1} . Tais fatos sugerem a existência de OH ácidos ligados também ao Cr e não apenas a Al ou Si.

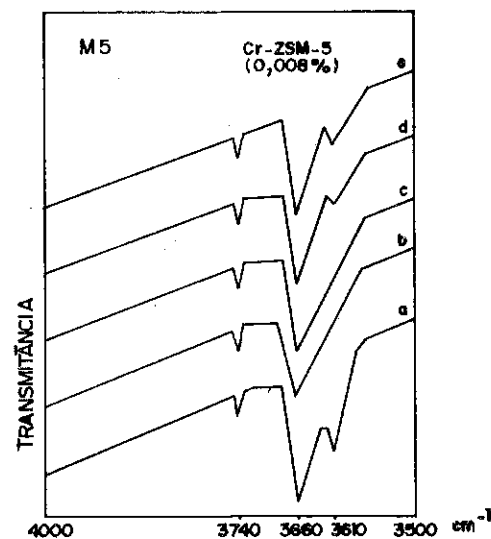


FIGURA 3 - Evolução das bandas de adsorção de I.V. relativas aos grupos OH, para a amostra M₅.
(a) Após adsorção de O₂ a 673K/5h, seguida de vácuo a 673K/4h. Dessorção de NH₃ - (b) a 298K/15min; (c) a 423K/2h; (d) a 473K/2h e (e) 523K/2h.

OBSERVAÇÃO: Deixa de ser mostrado o espectro logo após adsorção de NH₃, já que a quantidade excessiva de gás oculta todas as bandas de interesse.

A Figura 4 mostra a evolução do número de sítios ácidos de Brønsted com a

temperatura de dessorção de NH₃.

Verifica-se que a adição de cromo aumentou o número de sítios de Brønsted de todos os materiais modificados. Os maiores aumentos foram registrados para as amostras M₃ e M₄, preparadas a partir da forma NH₄-ZSM-5. Observa-se ainda que tais aumentos continuam existindo a 473K, temperatura em que a reação de desidratação do etanol foi realizada, tendendo a desaparecer a 523K.

É muito interessante observar que este último comportamento é compatível com os resultados do teste catalítico efetuado a uma temperatura maior (523K), quando todos os materiais apresentaram atividades pouco diferentes entre si.

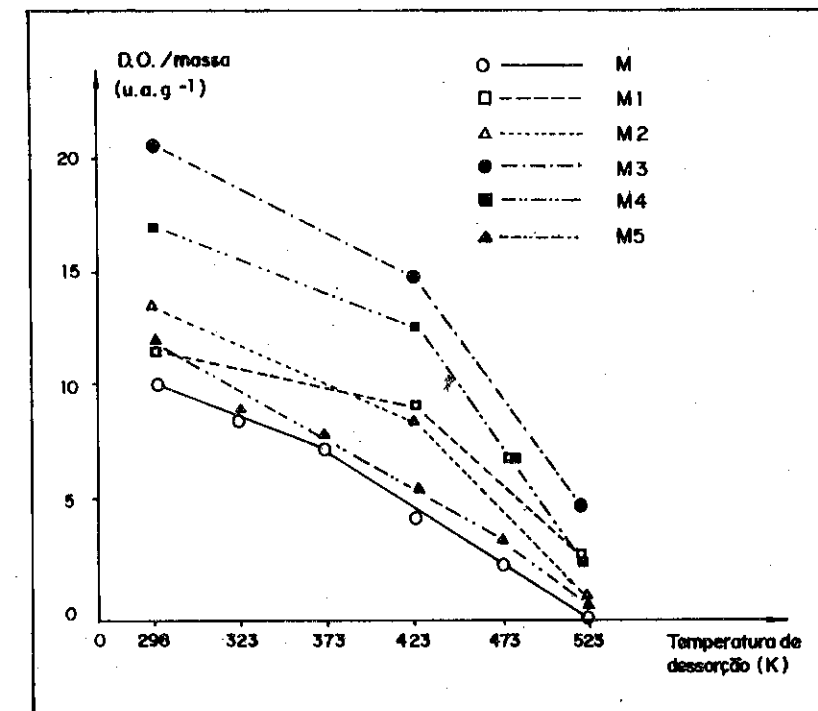


FIGURA 4 - Evolução da banda de absorção a 1460 cm^{-1} com a temperatura de dessorção de NH₃.

A análise dos resultados aqui apresentados indica que os aumentos dos números de sítios de Brønsted não podem ser atribuídos exclusivamente ao aparecimento de grupos OH ligados ao cromo ocupando posições cationicas, já que na maior parte das amostras o teor do heteroelemento é muito baixo, sendo mesmo bastante inferior ao grau de desaluminização. É neces-

sário atribuir os aumentos dos números de sítios também a um segundo fator, qual seja, uma maior acessibilidade dos sítios de Brønsted originais provocada pela operação de introdução do heteroelemento.

Convém ressaltar, no entanto, que não foram verificadas alterações significativas provocadas pelo cromo, quando estes materiais foram analisados por M.E.V., Raios X ou por medida da capacidade de poros.

Visando determinar qual a real importância dos grupos OH ácidos ligados ao Cr(V) ocupando posições catiônicas, uma 2ª série de catalisadores foi preparada exclusivamente por troca iônica, em condições semelhantes às utilizadas anteriormente, a partir de uma H-ZSM-5 100% cristalina. Todos os 4 materiais modificados apresentaram aumentos (de 10 a 15%) de atividade na reação de desidratação do etanol a 473K, quando comparados à H-ZSM-5 inicial. As inexistências de amorfos, de desaluminização na maioria das amostras, e de Cr₂O₃ ou Cr⁺³ livre permitem atribuir ao Cr(V) ocupando posições catiônicas os aumentos de atividade observados.

4. CONCLUSÕES

- A modificação de H-ZSM-5 por impregnação com uma solução de Cr(NO₃)₃.9H₂O conduz a altos teores de Cr₂O₃, o que pode provocar problema de difusão dos reagentes e até perda de atividade, apesar de serem obtidas grandes intensidades de Cr(V).

- A modificação de NH₄-ZSM-5 por troca iônica com a mesma solução precursora conduz a Cr₂O₃, Cr⁺³ livre e Cr(V), enquanto que o mesmo processo de modificação aplicado a H-ZS-5 conduz apenas a Cr(V).

- A existência de Cr(VI) foi percebida apenas de maneira indireta, quando do aumento da temperatura de calcinação das amostras, algumas das quais mostraram redução da intensidade de Cr(V) e redução de atividade na reação teste.

- A desaluminização da zeólita original só se mostrou acentuada / quando a troca iônica foi efetuada a temperatura mais alta (323K).

- As medidas de adsorção/dessorção de NH₃ acompanhadas por I.V. mostraram que apenas os OH correspondentes à banda a 3610cm⁻¹, ligados à acidez de Brønsted, desempenham um papel ativo até temperaturas de ~523K, enquanto que os sítios de Lewis se mostram muito fracos.

- A diferença de transmitância das bandas de absorção a 3660 cm⁻¹ (OH de natureza desconhecida) e a 3610 cm⁻¹ (OH relacionados aos alumínio da rede), provocada pela adição de cromo, desaparece quando da adsorção de água, o que pode indicar que esta adsorção regenera sítios de Brønsted e que a banda a 3610 cm⁻¹ pode representar OH ligados não apenas a Al ou Si, mas também a Cr(V) ocupando posições catiônicas.

- No caso de zeólita com alto teor de amorfos, os aumentos dos números de sítios de Brønsted e as mudanças de atividade provocados pela introdução de Cr podem ser devidos a:

- sítios novos - ligados ao Cr(V);
- maior acessibilidade dos sítios originais e
- restrições à difusão provocadas por Cr₂O₃ e Cr⁺³ livre.

- No caso de zeólita com alta porcentagem em estrutura do tipo ZSM-5, o papel do Cr(V) como originador de novos sítios de Brønsted é mais nítido.

- A reação de desidratação do etanol efetuada a 473K mostrou-se uma boa técnica de caracterização dos materiais modificados, dada a formação de H₂O que a acompanha e devido à força relativamente pequena dos sítios de Brønsted das amostras preparadas.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) PEARCE, J.R. et alii. Physical and Chemical Characterization of Cr-Y and Cr-X zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(24):3215-3223, 1980.
- (2) TVARUZKOVÁ, Z. & Bosáček, V. Influence of chromium cations on properties of stabilized and non-stabilized forms of Y-zeolites. *Collection Czechoslov. Chemical Commun.* 45: 2499-2509, 1980.
- (3) PEARCE, J.R. & Mortier, W.J. Crystallographic study of the distribution of chromium cations in X and Y zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 77: 1935-1944, 1981.
- (4) AGUDO, A.L. et alii. Cracking of n-heptane on a CrHNaY zeolite catalyst. The newwork of the reaction. *Journal of catalysis.* 69: 274-282, 1981.
- (5) IWAMOTO, M. et alii. Evidence for the presence of extraframework oxygen species in partially metal-ion-exchanged Y zeolites. *The Journal of Physical Chemistry.* 86(2): 153-156, 1982.
- (6) GOUPIL, J.M. et alii. Adsorption of NO₂ on modified Y zeolites. *Zeolites.* 2: 47-50, jan.1982.
- (7) GARWOOD, W.E. et alii. Partial Dealumination and healing of faujasites by chromium(III) salt solutions. *J. Inorganic Chemistry.* 17(3): 610-612, 1978.

- (8) WICHTERLOVÁ, B. et alii. Various states of Cr ions in Y and ZSM-5 zeolites and their catalytic activity in ethylene polymerization. P.A. Jacobs. In: STRUCTURE AND REACTIVITY OF MODIFIED ZEOLITES. Amsterdam. Elsevier Science Publishers, 1984, p. 249-256.
- (9) CHEN, L. & Bao, Z. Modified ZSM-5 catalysts for increasing p-xylene selectivity in toluene disproportionation reaction. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong. China. 3(2): 38-44, 1987.
- (10) SOARES NETO, T.G. Correlação entre Preparação e Propriedades de Cr-ZSM-5, Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 1987.
- (11) CRUZ, G.M. et alii. Atividade Catalítica de Zeólitas ZSM-5 Modificadas por Adição de Cromo. In: 4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE, 1988, Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1988.
- (12) TVARŮZKOVÁ, Z. & Wichterlová, B. Chromium ions within zeolites. Part 3 - The influence of the valence state of chromium on the catalytic activity of Cr zeolites on ethylene polymerization. J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79: 1591-1598, 1983.
- (13) REN, C.F. Influence de la Teneur en Aluminium et de la Structure des Zeólites sur leur Acidité et leurs Propriétés Catalytiques - Méthylation de Derivés Benzéniques Monosubstitués, Tese de Doutorado, Université Claude Bernard, Lyon I, 1986.
- (14) KULKARNI, S.B. et alii. Studies in the Synthesis of ZSM-5 Zeolites. Zeolites, 2, 313 - 318, 1982.
- (15) JACOBS, P.A. et alii. Evidence for X-Ray - Amorphous Zeolites, J.Chem. Soc. Chem Comm., 591-593, 1981.
- (16) COUDURIER, G. et alii, J.Chem.Soc.Chem Comm., 1413 - 1415, 1982.
- (17) JANSEN, J.C. et alii, Zeolites, 4, 369 - 372, 1984

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IRC (Institut de Recherches sur la Catalyse - Lyon) a transferência de tecnologia de caracterização de catalisadores por I.V., bem como o auxílio na aquisição de peças necessárias à implementação desta técnica no IME.

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o auxílio do PRONAC/FINEP e do Ministério das Relações Exteriores da França, aos quais os autores agradecem.

AVALIAÇÃO DE METAIS NOBRES E NÃO NOBRES PARA OXI-REDUÇÃO CATALÍTICA DE POLUENTES GASOSOS¹

Walter Antonio Gomes²

RESUMO

Neste trabalho são apresentados as conversões determinadas para catalisadores preparados com alguns metais não nobres como elementos ativos, suportados em uma alumina de transição. Estes metais são: níquel, cobre, cromo e manganês, tomados como os mais promissores de trabalhos anteriores. As conversões, obtidas em um micro-reator, foram comparadas com as de um catalisador comercial, contendo platina e com um catalisador com 0,5% de paládio preparado por impregnação do mesmo suporte utilizado para os metais não nobres. Os resultados mostram que os metais não nobres isolados não poderão competir com os catalisadores contendo platina e que um catalisador a base de paládio poderá fazê-lo, mesmo contendo baixos teores deste metal.

ABSTRACT

The conversions of some non noble metals catalysts prepared as active layer on a transition alumina are presented in this work. These metals are nickel, copper, chromium and manganese, selected as the best non noble metals, from previous works. The conversions detected in tests in a microreactor were compared with those of a commercial catalyst, containing platinum metal and other catalyst prepared with 0,5% of paladium metal in that same alumina. The results show that the non nobles metals as single active material can not compete with the platinum containing metal catalysts and that other, containing paladium metal, will do it even in low concentrations of this metal.

1. INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento da indústria automobilística brasileira, de modo similar ao que ocorreu em países industrialmente mais evoluídos, nossas metrópoles passaram a sentir os efeitos da poluição ambiental.

As estatísticas de sociedades evoluídas têm mostrado que os controles de poluição foram implantados após evidências de acidentes graves, envolvendo epidemias e mortes (1), porém uma vez iniciado o trabalho jamais foi abandonado.

Lester (2) descreveu o desenvolvimento dos conversores catalíticos para gases de escape nos Estados Unidos.

¹ Trabalho extraído de pesquisa financiada pelo Banco do Brasil S/A, através de seu Fundo de Incentivo à Pesquisa Técnico-Científica (FIPEC).

² Engenheiro Químico, Pesquisador II do Laboratório de Catalise do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT e Professor Assistente Doutor da Divisão de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Em 1952, o professor Haagen-Smit, do California Institut of Technolo gy, publicou seus estudos sobre poluição do ar por hidrocarbonetos e óxi dos de nitrogênio (3). Em 1953, apareceu a publicação da primeira patente (4). Em 1959, no Estado da Califórnia, foram publicados os primeiros pa drões para qualidade do ar e para emissões veiculares (5). Como consequên cia, outros órgãos públicos dariam certificados a dispositivos de contro les, quando comprovados em pelo menos 25 veículos durante aproximadamente 20.000 km. Os primeiros conversores americanos requeriam leitos grandes, contendo quase 22 kg de catalisador e por isso até 1967 tiveram pouca ou nenhuma aceitação pelas montadoras (2).

Passou-se a nova fase, até 1976, com conversores projetados para a adição ao veículo de um custo global anual (média de 5 anos) de US\$ 26 a US\$ 40 (6) e continham metais nobres como promotores (7). Esta escala de conhecimentos, que durou mais de 20 anos (1952 a 1976), estabeleceu a con cepção dos conversores atuais, contendo metais nobres, especialmente ródio, irídio e platina. O Japão seguiu rota similar, porém em tempo mais curto, aproximadamente 10 anos (8).

No Brasil, os órgãos de controle do meio ambiente vem intensificando uma política de busca da redução de emissões de poluentes, principalmente nas fontes. Em particular, o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE, estabeleceu um cronograma (1987 a 1997), fixando níveis de emissão para carros, caminhões e veículos leves, cada vez mais restritos.

Dentro deste escopo, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT iniciou, em convênio com o Banco do Brasil, uma série de trabalhos de pesquisa e desenvolvimento dos conversores catalíti cos, da qual o presente trabalho consiste numa das etapas. Em etapa ante rior (9) efetuou-se testes tipo varredura com todos os metais comuns, não nobres, selecionando-se aqueles que se despontaram com melhor desempenho. Neste trabalho buscou-se compreender o alcance da aplicação desses metais não nobres mais promissores nas reações de oxidação e redução de poluen tes dos gases de escape, dando particular atenção aos veículos a álcool.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados impregnando-se o suporte de alumí na, a partir de soluções contendo os sais do metal desejado, de modo a obter-se teores bem próximos de 10% do óxido do metal correspondente. Os metais selecionados foram o níquel (tomado do NiNO_3 p.a.) e manganês (par tindo do KMnO_4 p.a.). Preparou-se também um catalisador por mistura mecâ nica de óxidos de cromo e cobre e outro de metal nobre (paládio), por im

pregnação do suporte escolhido.

O suporte foi preparado por precipitação da boemita gel, partindo-se de uma solução de aluminato de sódio, seguindo-se a calcinação deste.

Os principais dados destes catalisadores preparados estão na Tabela 1, ao lado de um catalisador comercial japonês, tomado como referência nos testes catalíticos.

Tabela 1 - Dados principais dos catalisadores testados (com maiores conversores)

código	composição principal	adição dos metais ativos	calcinação temp. final - °C	área específica BET - m ² /g
C-03	NiO (10%)/Al ₂ O ₃	impregnação	1000	65,3
C-11	Cr ₂ O ₃ (30%).CuO (70%)	mistura mecânica	750	141
C-13	MnO.Mn ₂ O ₃ (10%)/Al ₂ O ₃	impregnação	1000	23,4
C-15	Pd.PdO (0,5%)/Al ₂ O ₃	impregnação	1000	144
CATALISA DOR COMER CIAL	Pt (<1,0%)/Al ₂ O ₃	-	original 1200	88,6 73,0

Os testes catalíticos foram realizados usando-se um poluente por vez, em um micro-reator de aço inoxidável AISI 304 ($\phi_1 = 8,6$ mm), com 1 grama do catalisador fragmentado entre 16 e 20 meshes Tyler (1,00 a 0,84 mm), alojado na região de temperatura mais uniforme, com valores nominais de 250°C ou 400°C, pré-fixados no controlador, vazão gasosa de 220 ml/min e pressão de 0,25 ± 0,05 Pa. A concentração do poluente foi sempre 10% na mistura. Para poluentes tipo CO, CH₄ ou C₂H₄, o comburente (90%) era O₂ em ar sintético. Para o N₂O, que é comburente, usou-se CO ou CH₄ para completar os 90% da mistura. Em algumas poucas corridas com o N₂O, usou-se O₂ do ar para uma verificação, adicional das reações de oxi-redução. As análises por cromatografia gasosa foram efetuadas apenas nos gases de saí da do reator. Estas análises foram efetuadas em duas colunas: Porapak Q e peneira molecular 13X e detetor de condutividade térmica com programa ção de temperatura entre 35 e 100°C.

3. RESULTADOS

Em uma série de testes preliminares, determinou-se o nível mínimo de temperaturas de conversão de vapores de etanol para o catalisador co mercial japonês, resultando 250°C aproximadamente. Acima de 600°C, ha via indícios de reação homogênea ou independente do catalisador.

Os testes catalíticos padronizados foram executados a 250°C e 400°C,

para cada catalisador. Incluindo suas repetições, produziram 41 tabelas de dados, exemplificadas pela Tabela 2 e os correspondentes diagramas de perfis de temperatura como está nas Figuras 1, 2 e 3. Nas Figuras 2 e 3 estão os perfis de temperatura de metais nobres, respectivamente do catalisador de paládio e do catalisador comercial para o metano.

Tabela 2 - Folha de dados experimentais para o catalisador C-03 (níquel, massa = 1,0363 g, 16 a 20 Tyler). Poluente CO

<u>Dados do Leito Catalítico</u>	<u>Operação</u>	<u>(h:min)</u>
Temperatura nominal: 250°C	Partida do forno	11:00
Comprimento do leito: 4 cm	Estabilização do forno	14:30
Perdas de carga: 0,2 Pa		

Vazões (Q) na coleta das amostras gasosas

condições dos gases			alimentação			produtos	reator
horários (h:min)	pressão (torr)	temp. (°C)	Q _{CO} (cm ³ /min)	Q _{AR} (cm ³ /min)	Q _{TOTAL} (cm ³ /min)	Q _{TOTAL} (cm ³ /min)	temp.média (°C)
14:54	702,4	26,6	23,1	208,3	223,8	230,8	248
16:00	702,0	26,5	23,2	(-)	(-)	212,7	247
16:30	702,3	26,4	23,1	208,0	(-)	215,8	250

Áreas cromatográficas médias (3 a 5 injeções)

gases	alimentação	produtos	observação
Oxigênio	662.726	346.518	(-) dados não anotados
Nitrogênio	1.315.515	1.374.678	(-) dados não anotados
Composito	1.819.000	1.813.340	() valores não calculados
Mon. Carbono (CO)	172.093	183.788	() valores não calculados
Dióx. de Carbono (CO ₂)	0	8.492	() valores não calculados

Deixou-se de apresentar um resumo dos dados iniciais por conter um cabeçalho quase repetitivo, preferindo-se o resumo dos resultados (conforme Tabela 3).

O comprimento do leito é sempre resultado do empacotamento de 1,00 ± 0,04 g do catalisador.

4. CÁLCULOS E DISCUSSÃO

As equações finais do cálculo de conversão foram deduzidas das definições de conversão e balanços materiais através das reações químicas, aplicadas a cada gás poluente utilizado, como segue. Para o CO misturado com ar em excesso, a única reação que ocorre é $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 + \text{CO}_2$.

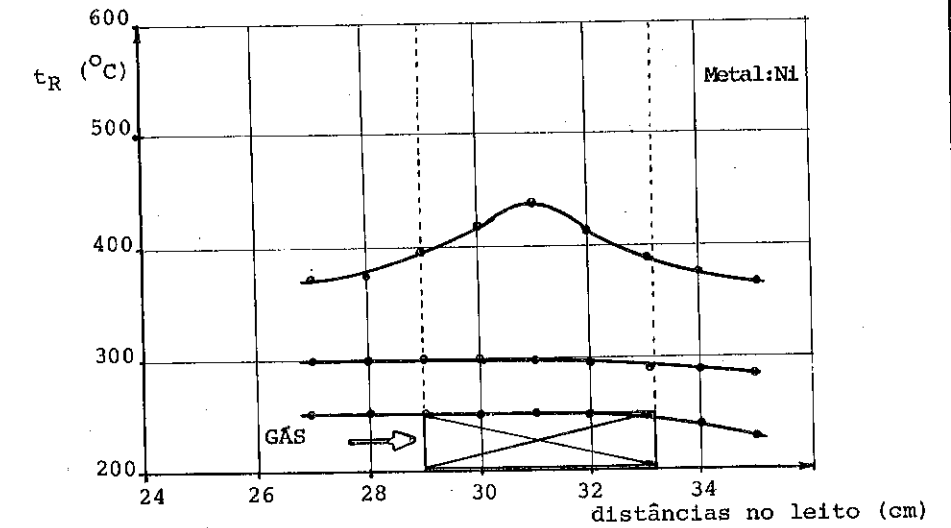


Figura 1 - Perfis de temperatura (t_R) no eixo do leito catalítico
Catalisador: C-03 e Poluente: CO
Temperaturas: 250, 300 e 400°C nominais

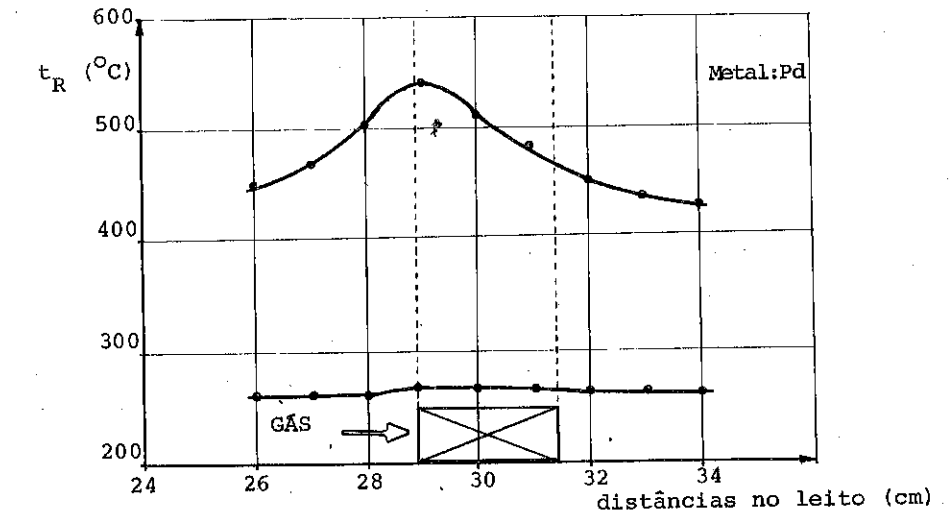


Figura 2 - Perfis de temperatura (t_R) no eixo do leito catalítico
Catalisador: C-15 e Poluente: CH₄
Temperaturas: 250 e 400°C nominais

Todo o nitrogênio do ar da alimentação deixa o reator e, além do CO₂, ainda há também nos gases remanescentes O₂ e CO não convertido, no caso geral. Assim a fração convertida do CO (x_{CO}) é dada por:

teriores (9), onde o catalisador COMERCIAL mostrou manter alta conversão num tempo espacial de 0,5 segundos, o que confirma ter os metais nobres sua eficiência em nível de destaque em relação as tentativas realizadas com outros metais. Esta foi a razão da preparação de um catalisador contendo um metal nobre, o catalisador C-15, para confirmar dúvidas que restavam em relação aos metais não nobres e ao suporte de alumina seccionado.

Tabela 3 - Conversões determinadas para os catalisadores testados

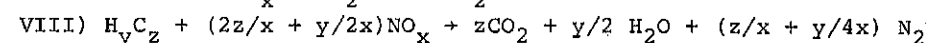
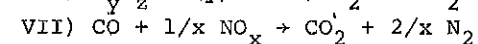
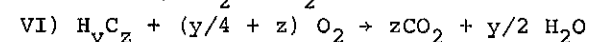
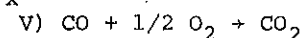
poluente	catalisador C-03 (metal Ni)				catalisador C-11 (metais Cu, Cr)		
	CO	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	
temperatura (°C)	250	400	400	400	400	400	
conversão (%) ^(e)	4,0 ^(a)	97,0 ^(a)	0 ^(b)	30,7 ^(b)	27,8 ^(a)	0 ^(b)	
poluente	catalisador C-13 (metal Mn)			catalisador COMERCIAL (Pt)			
	CO	CO	C ₂ H ₄	CO	CO	CH ₄	CH ₄
temperatura	250	400	400	250	400	250	400
conversão (%) ^(e)	0 ^(a)	100 ^(a)	9,6 ^(b)	100 ^(a)	100 ^(a)	0 ^(b)	96,3 ^(b)
poluente	catalisador C-15 (metal Pd)						
	CO	CO	CH ₄	CH ₄	N ₂ O	N ₂ O	
temperatura	250	400	250	400	250	400	
conversão (%) ^(e)	77,0 ^(a)	100 ^(a)	0 ^(b)	100 ^(b)	100 ^(a)	100 ^(a)	

Obs.: (e)-erros, estão limitados somente aos erros de análises por cromatografia gasosa.

(a)-conversão calculada pelo desaparecimento do poluente que apresenta-se com concentração limitante (O₂ do ar, em excesso ou CO, em excesso para o caso do N₂O).

(b)-conversão calculada pelo consumo de oxigênio, com contração limitante (pois havia hidrocarboneto em excesso).

A eliminação dos poluentes CO, NO_x e compostos orgânicos H_yC_z (incluindo oxigenados), ocorrem segundo reações de oxidação, a altas taxas e exotérmicas. Constituem verdadeiras reações de combustão, onde os NO_x são também comburentes e podem ser esquematizadas como segue:



Uma publicação interna da Nissan Catalyst (10) apresenta esquemas similares a estas reações. As corridas tentativas de eliminação do N₂O com O₂ do ar, efetuadas por precaução, usando-se catalisadores de níquel

e paládio mostraram conversões praticamente nulas, mesmo a 400°C, confirmando o esquema de reações de oxidação-redução conforme V a VIII. Como estas reações são todas exotérmicas, as elevações dos perfis de temperatura observadas nas Figuras 1 a 3 são bons indicadores experimentais do nível de conversão, como é confirmado pela tabela de conversões (Tabela 3).

Quanto aos catalisadores testados, as maiores conversões indicam uma tendência do caráter ácido-básico verificada para metais do grupo 8B que, segundo Ai (11), apresentam óxidos metálicos básicos com alto poder de oxidação como NiO, Co₂O₃ e outros (MnO₂, CuO, Cr₂O₃), cujas propriedades ácido-básicas são significativamente modificadas pela introdução de pequenas quantidades de alguns elementos ácidos ou básicos. Além do Ni, no presente trabalho, as conversões elevadas para Pt e Pd também do grupo 8B e sendo o suporte Al₂O₃ de natureza típica ácida, verifica-se haver marcada concordância com os trabalhos de Ai.

5. CONCLUSÕES

1) O monóxido de carbono, o óxido nitroso e o metano mostraram-se como poluentes modelo, satisfatórios para testes das reações de oxidação-redução para catalisadores de conversores de gases de escape.

2) A temperatura mínima de ação destes catalisadores é um parâmetro importante, considerando as partidas a frio dos veículos automotores.

3) O catalisador COMERCIAL (de referência) mostrou ter essa temperatura mínima de ação ao nível de 250°C aproximadamente.

4) As equações de conversão deduzidas trazem os resultados com erros limitados unicamente aos da cromatografia gasosa, menores que 5%.

5) Os metais não nobres, se incorporados aos catalisadores como únicos elementos ativos, para eliminação de poluentes, demandarão um grande volume no conversor, para que possam processar satisfatoriamente a vazão verificada nos tubos de escape, uma vez que o tempo espacial deverá atingir valores da ordem de 30 segundos.

6) O catalisador C-15 contendo paládio (0,5%) e a platina, mostraram-se satisfatórios para o desenvolvimento de catalisadores de conversores comerciais (ver Tabela 3 e Figuras 2 e 3).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A - IPT. Catalisadores para despoluição ambiental em motores veiculares. São Paulo, 1983. Projeto para o Concurso Tecnologia Nacional, Fundo de Incentivo à Pesquisa Técnico-Científica, FINEC-Banco do Brasil, 1983, 74 p.

(2) LESTER, G.R. The development of automotive exhaust catalysts. Reim

- presso de ACS Symposium Series, nº 222. Heterogeneous Catalysis: Selected American Histories. American Chemical Society, 1983, 20p.
- (3) HAAGEN-SMIT, A.J. Ind. Eng. Chem., 44:1342-1346, 1952.
- (4) HOUDRY, E.J. U.S. Patent nº 2.664.340, 29.12.
- (5) HASS, G.C. Separata apresentada à Society Automotive Engineers Meeting, paper nº 210A, 1960.
- (6) SWEENEY, M.P. J. Air Pollution Control Assoc. 15 (1), 13-18, 1965.
- (7) KUMMER, J.T. Prog. Energy Combust. Sci., 6: 177-199, 1980.
- (8) INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A - IPT. Desenvolvimento de catalisadores e conversor catalítico para emissões veiculares. São Paulo, 6º Relatório Parcial ao FIPEC. Banco do Brasil, 1988, 11 p.
- (9) INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A - IPT. Desenvolvimento de catalisadores e conversor catalítico para emissões veiculares. São Paulo, Relatório Final ao FIPEC - Banco do Brasil, 1988, 327 p.
- (10) NISSAN CATALYST. Apostila interna sobre catalisadores automotivos. 1982 (japones).
- (11) AI, M. The oxidation activity and acid-base properties of SnO₂ based binary catalysts. J. Catalysis 40: 318-326 (1975).

AGRADECIMENTOS: O autor agradece à Célia Omine Yamashita e Osório Thomaz pelas discussões críticas na elaboração da metodologia e execução das corridas experimentais.

INFLUÊNCIA DO CÉRIO NO DESEMPENHO DOS CATALISADORES DE GÁS DE COMBUSTÃO

Renata Ghiringhello Sakamoto¹
Martin Schmal²

RESUMO

Catalisadores de platina suportados em alumina contendo diferentes teores de cério, foram preparados e caracterizados quanto às propriedades físico-químicas e texturais para verificar o efeito da interação do óxido de cério com a platina e alumina. Os catalisadores foram submetidos a ensaios de atividade catalítica na reação de oxidação do monóxido de carbono às temperaturas entre 100 e 400°C. Os resultados mostraram que a presença do cério afeta sensivelmente o desempenho do catalisador.

ABSTRACT

Platinum catalysts supported on alumina with several cerium concentrations were prepared. The physical chemical and texturals characteristics were determined aiming to know the interaction between the cerium oxide, the platinum and the alumina. The catalytic activity of these materials, for the reaction carbon monoxide oxidation to carbon dioxide at temperatures between 100 and 400°C were determined. The results showed that the presence of cerium modify sensibly the activity of the catalyst.

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de terras raras foram citados por diversos autores, como promotores, ativadores, dispersantes e estabilizantes dos catalisadores contendo metais nobres como: platina, paládio e ródio suportados em alumina.

Yao and Yao (2) estudaram a capacidade do CeO₂, CeO₂/Al₂O₃ e de metais nobres suportados em CeO₂/Al₂O₃, em armazenar oxigênio.

Summers and Ausen (1) verificaram as características desses compostos mostrando que há influência do CeO₂ na dispersão do metal nobre e na reação de oxidação do monóxido de carbono, e que esses efeitos dependem também das condições de pré-tratamento da amostra. Shyo and Otto (3) observaram através da difração de raio-X, XPS e TPR a interação entre o cério, platina e alumina.

¹ Química, Pesquisadora no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT

² Engenheiro Químico, Dr. Ing. Professor Titular, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Consultor do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT

Embora alguns parâmetros já tenham sido estudados, não se tem informações detalhadas sobre o grau de interação com o suporte para diferentes condições de tratamento.

Neste trabalho preparou-se uma alumina de alta área específica e que mantém baixa cristalinidade após calcinação a 1000°C que foi utilizada como suporte. Esta alumina foi impregnada com diversas concentrações de cério e 1% de platina. Através da caracterização físico-química, estudou-se o efeito da interação do óxido de cério com a platina e o suporte e verificou-se sua atividade catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos catalisadores

Inicialmente preparou-se uma alumina para suporte, pelo método de preparação sol-gel. O hidróxido obtido foi previamente calcinado a 1000°C por 3 horas. A alumina calcinada foi impregnada com diferentes soluções de nitrato de cério de modo a obter-se concentrações de cério na faixa de 0 a 20%. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 600°C. Foi feita a reimpregnação com solução de ácido cloro platínico de modo que os catalisadores após calcinação a 1000°C tivessem teor de 1% de platina.

2.2 - Caracterização físico-química

A caracterização físico-química dos catalisadores preparados consistiu na determinação da área específica pelo método BET no equipamento Quantasorb da Quantachrome. As análises de difração de raio-X foram realizadas em um equipamento Jeol. A dispersão e a área metálica da platina foram determinadas por volumetria através das isotermas de adsorção de hidrogênio.

2.3 - Atividade catalítica

A oxidação do monóxido de carbono foi utilizada para estudar o efeito do cério na atividade catalítica dos catalisadores preparados. Os testes catalíticos foram realizados num reator diferencial com 20 mg de catalisador diluído em 100 mg de inerte (α alumina). A reação foi realizada à pressão normal, variando-se a temperatura da reação de 100 a 400°C. A vazão total da mistura foi de 200 mL/min.

Foi realizado um pré-tratamento do catalisador à temperatura de 400°C passando-se oxigênio seguido de hidrogênio diluídos em hélio. A alimentação do reator foi feita com uma mistura de monóxido de carbono e oxigênio em hélio. Os produtos da reação foram analisados por cromatógrafo a gás Varian, modelo 3700 acoplado ao processo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de área específica total dos catalisadores contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de cério calcinados a 600°C e dos catalisadores que contêm cério e 1% de platina calcinados a 1000°C são mostrados na Figura 1.

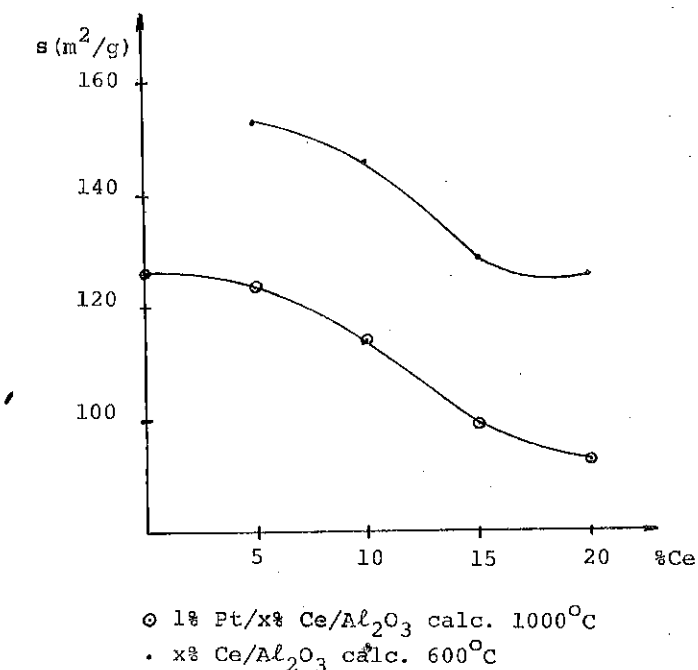


Figura 1 - Área específica em função do teor de cério

Os resultados indicam que a área específica decresce com o aumento da concentração do cério em ambos os casos. A diminuição da área específica dos catalisadores que contêm só cério e calcinados a 600°C em relação aos que contêm além do cério a platina e que foram calcinados a 1000°C, deve-se ao aumento da temperatura de calcinação (8).

Pelos difratogramas obtidos por difração de raio-X, observa-se somente alumina amorfa e cério (Ce⁴⁺) além de platina (Pt⁰). Não foram observados compostos na forma de aluminato, mesmo à temperaturas mais elevadas.

Nos difratogramas, observa-se que os picos correspondentes ao Ce⁴⁺ aumentam de intensidade com o aumento da concentração de Ce⁴⁺, não se identificando outras formas conforme Figura 2.

Shyu encontrou ainda após redução a 900°C, formas de Ce³⁺ e CeAlO₃

mostrando que o suporte foi influenciado pela presença do cério.

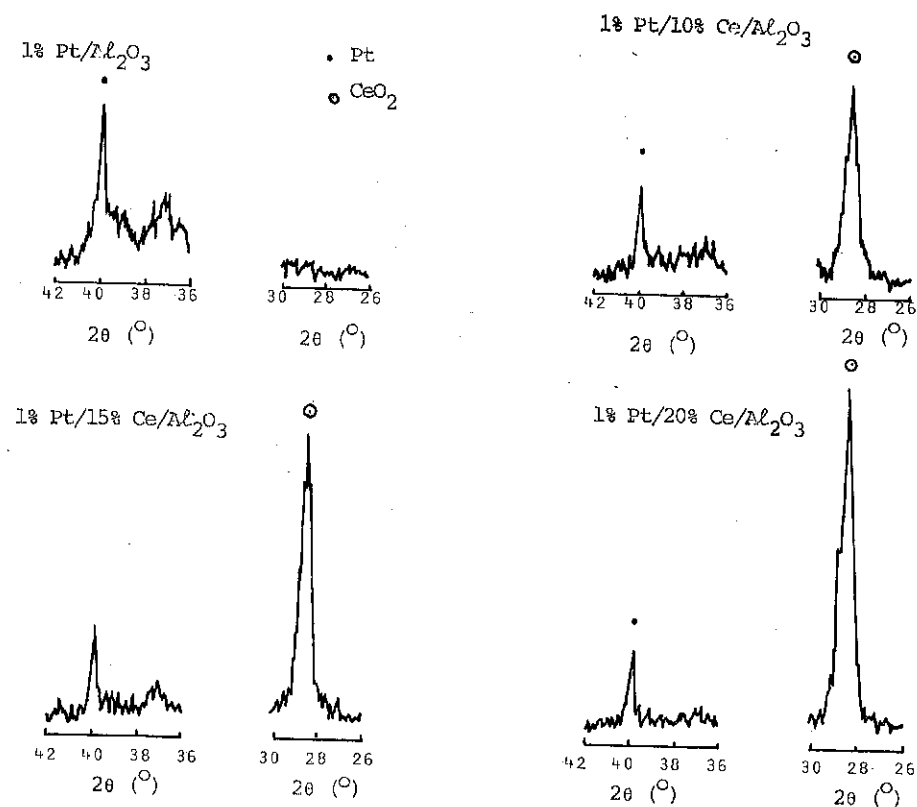


Figura 2 - Difração de raio-X dos catalisadores calcinados a 1000°C

Foram determinadas as isotermas de adsorção de oxigênio e hidrogênio em amostras de 1% Pt/Al₂O₃ e 1% Pt/20% Ce/Al₂O₃, em um sistema convencional de volumetria. Os catalisadores foram reduzidos em "situ" a 500°C em hidrogênio (8°C/min) e após vácuo de 10⁻⁴ torr foram feitas as isotermas de adsorção com hidrogênio a 25°C. Determinou-se a isoterma reversível após vácuo obtendo-se as Figuras 3 e 4.

Para determinar o grau de oxidação e o consumo de oxigênio, fez-se vácuo de 10⁻⁵ torr e mediu-se o volume de oxigênio adsorvido à temperatura ambiente (25°C) após oxidação feita a 500°C.

Os resultados da área metálica e o número de moles de oxigênio adsorvido irreversivelmente, encontram-se na Tabela 1.

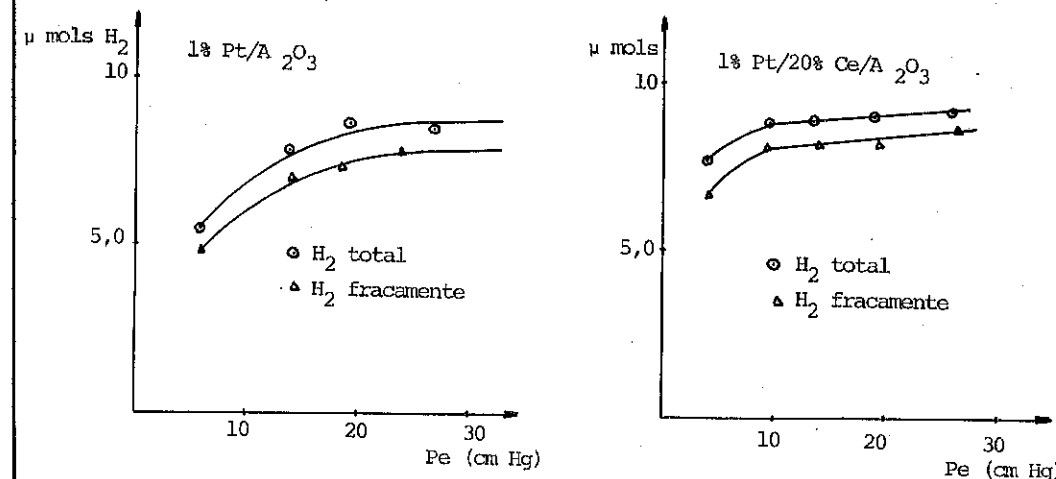


Figura 3 - Isoterma reversível de 1% Pt/Al₂O₃

Figura 4 - Isoterma reversível de 1% Pt/20% Ce/Al₂O₃

Tabela 1 - Resultados de área metálica e μ moles de oxigênio adsorvidos

catalisador	área metálica-m ² /g cat	μ moles de O ₂ adsorvidos		
		teórico	medida a 25°C	
			antes da oxidação	após oxidação a 500°C
1% Pt/Al ₂ O ₃	0,077	26,3 [†]	4,93	22,3
1%Pt/20%Ce/Al ₂ O ₃	0,077	27,4	28,9	65,4 65,4 -28,9

Observa-se inicialmente que a área metálica não se alterou com a presença de cério e o valor encontrado foi pequeno, devido a baixa concentração de platina. Por outro lado, o consumo de oxigênio irreversível (antes e após a oxidação), para o catalisador que contém cério foi de 36,5 μ moles/g cat (0,4 μ moles/m² BET), portanto, variação de um fator 2, mostrando que o cério armazena oxigênio conforme observado por diferentes autores.

Yao e Yao (2) mostraram que o consumo de oxigênio para o CeO₂ varia em função do teor de cério e depende da sua dispersão sobre a alumina. Para 20% CeO₂ obteve 0,5 μ moles/m² BET próximo do valor encontrado neste trabalho.

Testes catalíticos com Pt/Al₂O₃ e Pt/Ce/Al₂O₃ foram feitos pela oxidação do monóxido de carbono. A Figura 5 mostra o perfil de conversão em

função da temperatura para diferentes concentrações de cério. Verifica-se que com o aumento do teor de cério aumenta a atividade catalítica. Observa-se que com o aumento do teor de cério, a temperatura de conversão cai de um fator 2 para o catalisador que contém 20% de cério em relação ao catalisador que não contém cério.

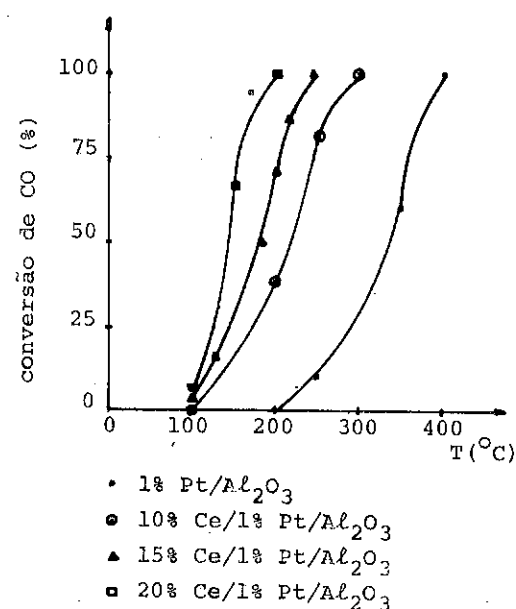


Figura 5 - Perfil de conversão dos catalisadores em função da temperatura

A Tabela 2 mostra que as taxas obtidas do número de moles de CO convertidos em função da temperatura de reação para diferentes concentrações de cério, aumentam com o aumento da concentração de cério.

Verifica-se portanto que com o aumento do teor de cério, obtêm-se conversões à temperaturas mais baixas.

Tabela 2 - Taxa de conversão do CO em μ mol/g cat. seg. em função da temperatura e da concentração de cério

% Ce \ t°C	100	125	150	175	200	225	250	275	300	350	400
0	-	-	-	-	-	-	3,12	5,3	8,4	18,7	31,3
10	-	1,0	2,8	6,5	11,9	18,0	25,6	29,3	31,3	-	-
15	1,3	3,0	7,5	15,5	23,4	29,0	31,3	-	-	-	-
20	1,9	9,5	18,7	27,5	31,3	-	-	-	-	-	-

4. CONCLUSÕES

1) A alumina foi preparada por um método não convencional. Pela difração de raio-X só formou Ce^{4+} e Pt^0 .

2) O aumento do consumo de oxigênio total por quimissorção é de um fator 2 quando a concentração de cério varia de 0 a 20%. Confirma o que outros autores encontraram.

3) O teste catalítico comprova na reação de oxidação de CO que o armazenamento de oxigênio favorece o aumento da atividade da reação de um fator igual ao obtido pela quimissorção. As taxas de conversão se alteram quase de um fator dez quando se aumenta a concentração de cério de 0 a 20%. Para uma conversão de 30%, a temperatura para a concentração de cério igual a zero é o dobro da temperatura quando a concentração de cério é de 20%.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à Julia Rie Yuri e Wagner Aldeia, pela colaboração na realização de experimentos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SUMMERS, J.C. and AUSEN, S.A. *J. Catalysis* 58, 131, 1979.
- * (2) YAO, H.C. and YAO, Y.F. *J. Catalysis* 86, 254, 1984.
- * (3) SHYO, J.Z. and OTTO, K. *J. Catalysis* 115, 16, 1989.
- (4) MIZUKAMI, F.; NIWA, S.; TOBA, M. and all. *Preparation of catalysts* IV. 45, 1987. Delmon B. and Yates J.T.
- (5) SEARLES, R.A. *Platinum metals review*. v.32, 3, 1988.
- (6) BOND, C.G.; RAGARAN, R. *Appl. Catalysis* 27, 379, 1986.
- (7) PESERVE, C.J.; KINA, G. and all. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 26, 503, 1984.
- (8) SAKAMOTO, R. G. E SCHMAL, M. *Anais XI Simpósio Ibero Americano de Catálise*, 869, 1988.

VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE PEQUENAS PARTÍCULAS DE
Ir LOCALIZADAS NA ESTRUTURA POROSA DE ZEÓLITAS Y

- . Paulo Roberto Nagipe da Silva¹
- . Michele Guenin²
- . Jean Massardier³
- . Roger Frety⁴

RESUMO

Partículas de irídio de tamanho quase homogêneo de ≈ 1 e 3-4 nm foram obtidas usando zeólitas NaY, NH₄Y e HY, trocadas por [Ir(NH₃)₅Cl]Cl₂, e vários tratamentos de calcinação e ativação.

Os tamanhos de partículas, calculados a partir da quimissorção de H₂ medida por técnica frontal foram comparados às observações de microscopia eletrônica de alta resolução.

As atividades e seletividades dos vários catalisadores foram determinadas na hidrogenação do benzeno à 50°C, na desidrogenação do ciclohexano à 270°C e na hidrogenólise do n-butano à 256°C. A hidrogenação competitiva benzeno-tolueno classificou os catalisadores em ordem de acidez.

Pequenas partículas de irídio (d < 1 nm) e partículas maiores (d = 3-4 nm) mostraram propriedades diferentes tanto para quimissorção de hidrogênio quanto para propriedades catalíticas das reações anteriores. Os resultados são discutidos em termos de estequiometria de adsorção, de sensibilidade e insensibilidade à estrutura e do conceito de partículas eletrodeficitárias.

ABSTRACT

Particles of iridium nearly homogeneous, and crystals size from 1 to 3-4 nm were obtained by exchange with [Ir(NH₃)₅Cl]Cl₂, calcination and activation treatments.

The catalysts were characterized by technics such as hydrogen chemisorption, titration of oxygen adsorbed with hydrogen, both by the frontal chromatographic method, and high resolution transmission electron microscopy. All the size of particles were compared.

The activity and selectivity of the catalysts were determined by the reactions of hydrogenation of benzene at 50°C, dehydrogenation of cyclohexane at 270°C, and hydrogenolysis of n-butane at 256°C. The competitive hydrogenation of benzene and toluene characterized the catalyst acidity.

Small particles of iridium (d < 1 nm) and larger (d = 3-4 nm) have shown different properties as for chemisorption of hydrogen as catalytic tests. The results are discussed in terms of adsorption stoichiometry, sensibility and insensibility to structure and concept of electrodeficit particles.

¹ Doutor em Físico-Química, Pesquisador do CEPED, Prof. Adj. UFBA.

² Prof. Adjunto do Institut National de Sciences Appliquees e Pesquisadora no IRC

³ Chargé de Recherches no IRC

⁴ Directeur de Recherches no IRC

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que as zeólitas oferecem a possibilidade de se obter partículas metálicas altamente dispersas (1-3). A atividade específica de metais suportados em zeólitas são quase sempre maiores que quando os metais correspondentes são suportados em outros suportes (2-4). Este efeito foi atribuído a uma interação entre a zeólita e o metal, a qual mudaria o estado eletrônico da zeólita - metal suportado.

O estudo de catalisadores de irídio suportados em suportes convencionais como, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, MgO (5) mostrou que as partículas de irídio apresentaram características eletrônicas diferentes, devido aos suportes de acidez variáveis. O efeito da mudança do caráter eletrônico das partículas de irídio foi verificado através de reações sensíveis e insensíveis à estrutura.

O objetivo desse trabalho é o estudo do irídio suportado em zeólitas Y de graus de acidez diferentes. Para tal, foram preparados catalisadores com teor metálico de ($\approx 0,6\%$) e dispersões diferentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação de Catalisadores

A zeólita de partida foi uma LZY-52 fornecida pela "Union Carbide". Esta zeólita é do tipo NaY com fórmula geral (NaAlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆ x H₂O.

A partir de uma amostra deste sólido procedeu-se à troca de íons sódio por íons NH₄⁺, através do tratamento com NH₄Cl 0,1 N. A troca foi realizada durante quinze horas e sob agitação constante. A fase sólida foi separada da fase líquida por filtração, a primeira sendo lavada várias vezes com uma solução de NH₄OH para eliminar o excesso de cloro. O sólido resultante foi seco em estufa a 353 K e novamente tratado com NH₄Cl seguindo o mesmo procedimento anterior, sendo denominado NaNH₄Y.

Uma fração do sólido trocado uma só vez foi calcinada a 653 K durante 15 horas, após secagem em estufa a 353 K. Este tratamento elimina a formação de NH₃ e conduz à forma NaHy.

Os teores de sódio das várias amostras, determinados por absorção atômica, são mostrados na tabela I.

TABELA I - Teor de Sódio

Amostras	% Na (Peso)
NaY	10
NaHy	3
NaNH ₄ Y	2

OBS.: Daqui para frente, o teor de sódio dos vários catalisadores será indicado por Na(X), onde X representa o percentual em peso de Na.

As zeólitas descritas anteriormente foram trocadas com uma solução aquosa diluída de $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, sob agitação constante. Após filtração a fase sólida foi lavada várias vezes com água destilada, sendo seca na estufa a 233 K. Os teores de irídio foram determinados por absorção atômica.

2.2 - Caracterização dos Catalisadores

Levando em consideração os resultados obtidos por Gallezot e Col(6), para obtenção de pequenas partículas de Pt nas zeólitas NaY, diversos tratamentos foram realizados.

Após diferentes tratamentos de calcinação e redução, os catalisadores foram caracterizados através da quimissorção de hidrogênio, titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio e microscopia eletrônica de alta resolução.

A quantidade de hidrogênio adsorvido pelas partículas metálicas foi medida usando um método dinâmico frontal descrito no caso da Pt (7) e estendido para Ir (5). Trata-se de acompanhar, durante uma adsorção ou reação, a evolução da concentração do gás reagente (H_2 , O_2 , ...) em uma mistura, através de modificações de condutibilidade térmica resultantes desta evolução. Aqui, utilizou-se a mistura Ar + H_2 com 1% de H_2 . A quantidade de hidrogênio adsorvido irreversivelmente (HCirr.), permitiu contar os átomos de irídio acessíveis, com a hipótese de que a estequiometria $\text{H}/\text{Irs} = 1$ (8). A figura 1 mostra o acompanhamento de uma medida de HTirr .

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, seja diretamente ou indiretamente a partir de réplicas extrativas em um aparelho JEM 100 CX com resolução de 0,15 nm.

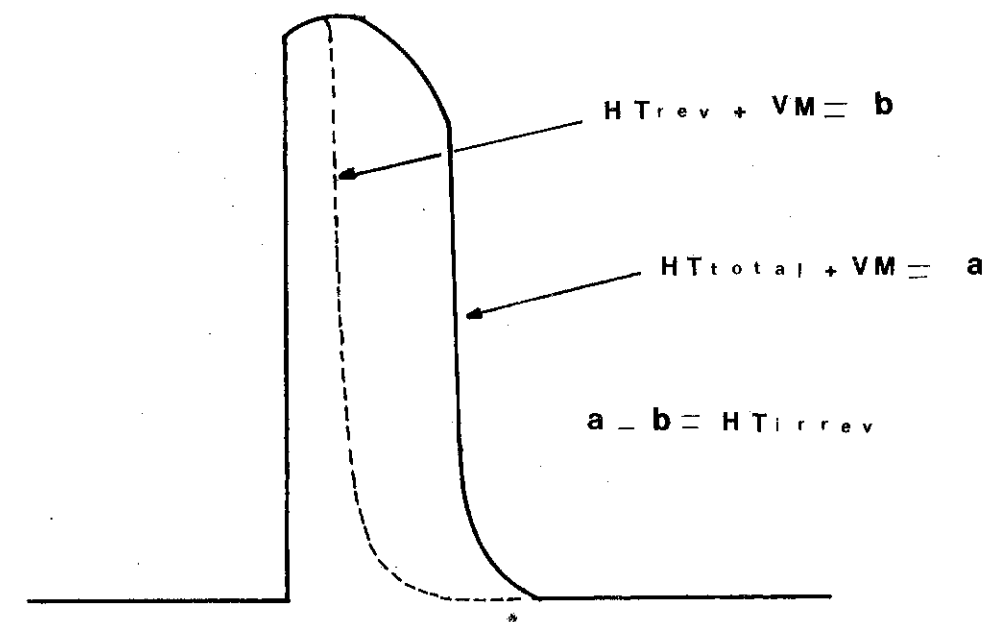


FIGURA 1 - Acompanhamento de uma Medida de HTirr

2.3 - Teste Catalítico

O desempenho dos catalisadores foi avaliado através das seguintes reações:

Desidrogenação do ciclohexano
 Hidrogenação do benzeno
 Hidrogenólise do n-butano

A tabela II mostra as condições experimentais empregadas nas três reações. Os catalisadores foram novamente reduzidos "in situ" antes de cada reação. As aparelhagem utilizadas são aquelas mostradas na referência (5).

Estudou-se igualmente variações de atividade de uma mistura benzeno-tolueno em contato com os catalisadores, segundo um método simplificado desenvolvido por Tri e Col. (9). Pode-se obter assim o valor de K_{TB} (constante de adsorção benzeno-tolueno), que dá idéia do caráter eletrônico das partículas de irídio. K_{TB} aumenta com o caráter eletrodeficitário dessas partículas, ou seja, com a acidez do suporte.

TABELA II - Condições das Reações

Reação	Temperatura (K)	Pressão (K Pa)		Massa de Catalisador (mg)	Velocidade Espacial (h ⁻¹)
		H ₂	HC		
Desidrogenação do Ciclohexano	540	94	7,1	5-20	27-40
Hidrogenação do Benzeno	298	2,5	80	15-20	12-40
Hidrogenólise do n-Butano	529		3,9-5,6	15-20	11-32

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO3.1 - Caracterização

Tratamentos, valores de HCirr., HTirr., diâmetro médio calculado a partir de HCirr., diâmetro estimado a partir da microscopia eletrônica e valores de dispersão calculados a partir de HCirr. são mostrados na tabela III. Pode-se contatar cinco situações diferentes.

A) Os resultados de HCirr e tamanho de partículas obtido por microscopia eletrônica são concordantes para os seguintes casos:

TABELA III - Grandezas obtidas a partir das medidas de adsorção e microscopia eletrônica sobre catalisadores Ir-Zeolitas

Catalisador	Teor de Ir		Tratamento de Ativação T (K)	Quantidade adsorvida $\mu\text{mol/g. cata.}$		HTirr/HCirr	d (nm) Me	% D (HC)
	% Em Peso	$\mu\text{mol/g. Cata.}$		HCirr	HTirr			
Ir Na (10) Y	0,52	27	R D 773	4,16	13,44	3,2	3,0-3,5	31
Ir Na (10) Y	0,52	27	C 523, R D 773	26,4	43	1,7	-	100**
Ir Na (10) Y	0,53	27,6	C R D 523	9,94	16,9	1,7	grandes e pequenas	72
Ir Na (10) Y	0,52	27	C R 523, D 773	23,5	4,03	1,7	< 1,0	100**
Ir Na (3) HY	0,53	27,6	C R 523, D 773	8,8	26,6	3	< 1,0	64
Ir Na (2)NH ₄ Y	0,5	26	C 523, R 673, D 773	6,08	18,26	3	grandes	47
Ir Na (2)NH ₄ Y	0,5	26	C R 523, D 773	3,0	9,2	3	4,0-4,5	23
Ir Na (2)NH ₄ Y	0,5	26	C 523 R 673,	3,1	9,6	3,2	-	25

D = Dessorção

R = Redução

C = Calcinação

** A dispersão é considerada total

Ir Na (10) Y R D 773

Ir Na (2) NH₄Y C 523, R 673, D 773

Ir Na (2) NH₄Y CR 523, D 773

B) A microscopia eletrônica mostra a presença de pequenas partículas < 1 nm, entretanto HC_{irr}/Ir_t = 2 e HT_{irr}/Ir_t = 3

Ir Na (10) Y C 523, R D 773

Ir Na (10) Y CR 523, D 773

C) Dupla repartição de tamanho de partículas com a maioria delas sendo pequenas partículas e um valor intermediário da dispersão estimada por quimissorção.

Ir Na (10) Y CRD 523

D) Presença de pequenas partículas (≈ < 1 nm) observada pela microscopia eletrônica e uma quimissorção de H₂ limitada.

Ir Na (3) HY CR 523, D 773

Dentro do número de experiências realizadas, o caso mais comum é o da situação A com dispersões médias de 20 a 47%. Aqui, os resultados obtidos através da quimissorção direta, da titulação H₂-O₂ e da microscopia eletrônica são coerentes. Na situação B, a grande quantidade de hidrogênio resultante da quimissorção direta conduz a uma razão HT_{irr}/HC_{irr} = 1,7, esta sendo bem menor que a razão esperada HT_{irr}/HC_{irr} = 3. Contudo, os resultados de titulação conduzem a uma dispersão total. De outro lado, na situação C, onde a razão HT_{irr}/HC_{irr} é semelhante ao caso anterior, a dispersão é inferior a 100% mas a microscopia eletrônica mostra que uma grande parte do metal (mais de 50%) forma aglomerados de tamanho importante, os quais não contribuem de maneira apreciável às medidas de HC_{irr} e HT_{irr}, tudo se passando como se o catalisador tivesse um teor em metal de 0,2 a 0,25 totalmente disperso, em vez de 0,52. A situação D é encontrada na literatura, tendo sido citada em particular por Gallezot e Col. (6), no caso da platina presente em um zeólito NaNH₄Y tratado a 870 K sob O₂ antes de redução a 573 K, o qual apresentou uma razão H/Pt_{total} = 0,25; entretanto as técnicas de raio-X indicaram que a Pt estava dispersa atômica. A conclusão foi que Pt(0) atômica dispersa não podia adsorver H₂. Em consequência, pode-se supor que o mesmo fenômeno esteja ocorrendo com a amostra Ir Na(3) HY CR 523, D 773, a qual apesar de apresentar apenas partículas com diâmetros inferiores a 1 nm, por microscopia eletrônica, forneceu uma dispersão de apenas 64% por quimissorção.

3.2 - Teste Catalítico

1. Desidrogenação do Ciclohexano

Os catalisadores depositados sobre zeólitas, colocados em presença da mistura reacional (C₆H₁₂, H₂) se desativam antes de alcançar um estado quase estacionário (A_{st}). A porcentagem de desativação é bastante variável (Tabela IV) da ordem de 15 a 50% da atividade inicial. Parece que essa desativação é um pouco mais importante que os catalisadores depositados sobre suportes zeolíticos mais ácidos. Esta desativação acentuada está ligada a uma atividade em hidrogenólise (tabela IV) claramente mais importante para os catalisadores Ir/zeólitas trocadas desta série, em comparação aos catalisadores sobre zeólitas não trocadas. Observa-se que o parâmetro "acidez", parece prevalecer sobre o parâmetro "tamanho de partículas".

A reação de desidrogenação do ciclohexano pode ser considerada como insensível à estrutura, com um valor médio do número de rotação de 1600 h⁻¹ e com valores extremos de 1000 a 2000 h⁻¹. Para os catalisadores de dispersão superior a 0,6 o número de rotação é próximo a 1000 h⁻¹, enquanto que para os de dispersão inferior a 0,37 o número de rotação é próximo a 2000 h⁻¹.

2. Hidrogenação do Benzeno - Competição Benzeno-Tolueno

Com exceção dos catalisadores dispersados a 100%, o número de rotação está compreendido entre 40-107 h⁻¹, o que leva novamente a admitir uma quase insensibilidade da atividade de hidrogenação de benzeno.

A exceção constatada no caso dos dois catalisadores dispersados a 100% não é surpresa, já que vários metais (Ni, Ir, Rh) hiperdispersados em zeólitas Y mostraram ser menos ativos do que quando o tamanho das partículas ultrapassa 1,2-1,5 nm (10) (11) (12).

No presente caso, mais do que falar de um efeito de tamanho de partículas sobre a atividade da reação, parece que para os catalisadores hiperdispersos nas zeólitas Y, com baixo teor, a presença de heteroelementos (como cloro) poderia ter um papel de inibidor da reação. Esta inibição dependeria não somente da presença de venenos no catalisador mas também da mobilidade e sua capacidade de interagir com o Ir nas condições de operação. Convém lembrar que na desidrogenação do ciclohexano, o número de rotação é apenas 1,5 menor que o número médio de rotação, enquanto aqui pode ser 5-6 vezes menor.

TABELA IV - Atividades da Desidrogenação do Ciclohexano

Catalisador	Pre-tratamento T(K)	% D	Atividade (h ⁻¹)		% de Desativação $\frac{A_0 - A_{st}}{A_0}$	Seletividade em Hidrogenólise
			A ₀	A _{st}		
Ir Na(10) Y	R D 773	31	2590	2080	20	0,4
Ir Na(10) Y	C 523, R D 773	100	1240	1060	15	0,4
Ir Na(10) Y	C R D 523	72	2040	1120	45	0,9
Ir Na(10) Y	C R 523, D 773	100	1580	1340	15	0,4
Ir Na (3) HY	C R 523, D 773	64	1400	1120	20	2
Ir Na(2) NH ₄ Y	C R 523, D 773	23	4000	1920	52	4
Ir Na(2) NH ₄ Y	C 523, R 673,	47	2860	1630	43	2
Ir Na(2) NH ₄ Y	C 523, R 673,	25	3720	2200	41	2

TABELA V - Atividade na Hidrogenação do Benzeno - Constante de Adsorção Benzeno-Tolueno (K_{TB})

Catalisador	% D	Atividade h ⁻¹	K _{TB}
Ir Na(10) Y	31	77	39
Ir Na(10) Y	100	10	47
Ir Na(10) Y	72	107	44
Ir Na(10) Y	100	14	43
Ir Na(3) HY	64	80	80
Ir Na(2) NH ₄ Y	23	83	95
Ir Na(2) NH ₄ Y	47	88	100
Ir Na(2) NH ₄ Y	25	38	140

TABELA VI - Velocidades e Seletividades na Hidrogenólise do n-Butano para alguns Catalisadores Ir/zeólitas

Catalisador	% D	Atividade (h ⁻¹)				Seletividade		S ₂ /S ₁
		V ₁	V ₂	V ₃	V _H	S ₁	S ₂	
Ir Na(10) Y	72	99,8	95,4	59,2	195,2	0,51	0,49	0,96
Ir Na(10) Y	100	23,4	21,3	5,8	44,7	0,52	0,48	0,92
Ir Na(2) Y	25	1881	1559	883	3440	0,55	0,47	0,82

Os valores de K_{TB} (constante de adsorção entre benzeno e o tolueno) são mostrados na tabela V. No caso de Ir Na(10)Y, os valores de K_{TB} são compreendidos entre 39 e 47, dependendo muito pouco da dispersão que varia de 31 a 100%. Para o irídio presente nos catalisadores trocados, constata-se que após uma troca (Ir Na(3) HY) K_{TB} eleva-se a 80, depois passa de 95-140 após a segunda troca (Ir Na (2) NH_4 Y). Estes últimos valores, muito elevados, indicam que NH_4^+ não está mais presente em grande quantidade nessas amostras mas decomposto em H^+ .

3. Hidrogenólise do n-Butano

A tabela VI apresenta os valores de atividade das transformações (1) (2) (3) expressas em h^{-1} , assim como as seletividades de ruptura no final e no meio da cadeia.

Observa-se que o tamanho das partículas e a natureza do suporte têm um efeito sobre a atividade. De outro lado, nesses sólidos as variações sobre as seletividades são pequenas, mesmo se as partículas grandes tendem a provocar ruptura no final da cadeia. O fato mais importante é a seletividade elevada, independente do suporte e da dispersão para a reação de ruptura na extremidade da cadeia, em contraste com os resultados obtidos sobre catalisadores de irídio suportados em suportes clássicos (Al_2O_3 , MgO, SiO_2) (5). Nestes últimos a seletividade de ruptura no meio da cadeia é maior que na extremidade e aumenta com a acidez do suporte. No caso presente, a acidez do suporte parece também ter um efeito na seletividade, pois o catalisador mais ácido, com menor teor de sódio, é o que fornece uma maior seletividade de ruptura na extremidade da cadeia.

4. CONCLUSÕES

Em relação à caracterização físico-química, convém ressaltar que, exceto em um caso, os catalisadores obtidos possuem distribuição estreita de tamanho de partículas. As medidas de adsorção de H_2 e titulação O_2-H_2 conduzem a valores de HT_{irr}/HC_{irr} compreendido entre 1,7 e ≈ 3 , as razões elevadas sendo obtidas para as dispersões médias e as razões baixas para as zeólitas menos ácidas, onde a dispersão das partículas é total.

O caráter eletrodeficitário das partículas de irídio, medido em relação às constantes de adsorção entre o benzeno e o tolueno, cresce paralelamente à troca de íons Na^+ por íons H^+ . Os valores de K_{TB} parecem depender pouco do tamanho das partículas.

Apesar das variações importantes de K_{TB} (40-140) as reações insensíveis a estrutura como a hidrogenação de benzeno e desidrogenação do ciclohexano guardam seu caráter de insensibilidade, exceto quando são testados os catalisadores onde o irídio é hiperdisperso. (Ir Na (10)Y, CR 523, D 773).

De outro lado, a hidrogenólise do butano mostra uma sensibilidade a estrutura importante, onde sobretudo o tamanho de partículas influe sobre a atividade. Para os catalisadores testados, a seletividade para a ruptura $C_{II}-C_{II}$ é pequena e a velocidade da reação de hidrogenólise do propano em etano mais metano muito mais elevada que para os catalisadores tradicionais (5) (Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, MgO). Isto é devido provavelmente à propriedade particular desses catalisadores, aumentando o tempo de contato das moléculas em torno dos sítios catalíticos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Rabo, J.A., Schomaker, V., Pickert, P.E., Proc. 3rd Int. Congr. Catal., 2 North Holland Amsterdam, 1965, p. 1264.
- 2 - Dalla Betta, R.A., e Boudart, M., Proc. 5th Int. Congr. Catal., 2, North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329
- 3 - Gallezot, P., Catal. Rev. Sc. Eng., 20, 121 (1979).
- 4 - Foger, K. F., e Anderson, J. R., J. Catal., 54, 318, (1978).
- 5 - Nagipe da Silva, Paulo R., Tese de Doutorado, Lyon (1986)
- 6 - Gallezot, P., Alarcon-Diaz, A., Dalmon, J. A., Renouprez, A. J., Imelik, B., J. Catal., 39, 334 (1975)
- 7 - Bacaud, R., Blanchard, G., Charcosset, H. e Tournayan, L., React. Kinet, Catal. Lett., 12, 357 (1979).
- 8 - Fiedorow, R. M. J., Chahar, B. S. e Wanke, S. E., J. Catal., 51, 193 (1978).
- 9 - Tri, T. M., Massardier, J., Gallezot, P., Imelik, B., "metal-support and metal-additive effects in catalysis", (Imelik, B. et Al., Eds), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 11, 141 (1982).
- 10 - Sauvion, O. N., Tempere, J. F., Guilleux, M. F., Djega-Mariadassou, O. e Delafosse, D., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81, 1357 (1985).
- 11 - Gelin, P., Tese, Lyon (1981)
- 12 - Lefebure, F. Tese, Lyon (1985)

59 SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

DESIDROGENAÇÃO DE METILCICLOHEXANO SOBRE
CATALISADORES Pt-Sn/NaY

- . Paulo Roberto Nagipe da Silva¹
- . Antonio Souza de Araújo²
- . Francisco Eduardo Silva³

RESUMO

Catalisadores de Pt/NaY e PtSn/NaY com aproximadamente 0,6% em peso de platina foram preparados a partir da zeólita LZY-52 (Union Carbide). As concentrações de Sn no catalisador PtSn/NaY foram 0,48 e 0,93%. Resultados obtidos a partir da titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio mostraram um decréscimo na capacidade de adsorção de hidrogênio. Os efeitos desses catalisadores foram verificados na reação de desidrogenação do metilciclohexano nas temperaturas de 270, 320 e 350°C. Verificou-se uma desativação importante para todas as temperaturas e que a mesma depende do teor de Sn e da temperatura reacional. Os dados de adsorção e desativação são provavelmente devido a formação de liga Pt-Sn, confirmados por TPR e DSC.

ABSTRACT

Pt/NaY and PtSn/NaY (0,6% Pt) catalysts were prepared from zeolite LZY-52 (Union Carbide). The concentrations of Sn on PtSn/NaY were from 0,48 and 0,93%. Results of the titration of oxygen adsorbed with hydrogen shown a decrease in the capacity of adsorption of hydrogen. The effects of these catalysts were verified in reactions of methylcyclohexane dehydrogenation at temperature occur a markable deactivation of the catalysts, and it is related to concentration of tin and reaction temperature. Adsorption and deactivation data are probably due to Pt-Sn alloy formation, as showed by TPR and DSC technics.

¹ Doutor em Físico-Química, Pesquisador do CEPED, Prof. Adj. UFBA

² Mestre em Química Inorgânica, Pesquisador do CEPED

³ Químico, Pesquisador do CEPED.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores bimetálicos têm recebido uma atenção especial em catálise heterogênea já há algum tempo. Entre os catalisadores mais estudados encontra-se o sistema PtSn.

O catalisador clássico de reforma catalítica é a base de platina suportada em alumina clorada. No entanto, a adição de Sn aumenta a performance de tal catalisador. Contudo existe ainda muita controvérsia em relação ao efeito do estanho.

Há dados que concluem que o Sn não é reduzido ao estado metálico; mais especificamente dois grupos Adkin e Davis (1) e Sexton e Col. (2) através de XPS mostraram que os átomos de Sn observáveis por esta técnica não estavam no estado metálico, mesmo se metais do grupo VIII estivessem presentes no estado metálico. Os dados obtidos por XPS estão em contradição com uma extensiva quantidade de dados experimentais, os quais são consistentes com a formação de liga entre os dois elementos.

Evidências indiretas para o estado de Pt e Sn tem sido obtidas a partir de resultados de redução a temperatura programada (3).

Evidências diretas para a formação de liga Pt-Sn foram obtidas por Mossbauer (4).

A partir da adsorção de oxigênio e hidrogênio assim como da redução a temperatura programada, Lieske e Volter (3) tiraram várias conclusões sobre o estado de oxidação do Sn no sistema PtSn.

De outro lado, catalisadores de Pt-Sn tem mostrado importantes efeitos catalíticos. Eles aumentam a aromatização de parafinas (5), envenenam sítios ácidos (6), inibem a reação de hidrogenólise (7).

As zeólitas oferecem a possibilidade de se obter partículas metálicas altamente dispersas. A atividade dos metais suportados sobre zeólitas, sendo geralmente maior que a atividade do metal correspondente sobre outros suportes. Vários trabalhos na literatura referem-se ao estudo de catalisadores de platina suportados em zeólitas (8), particularmente zeólitas tipo Y. Contudo, a quantidade de estudos de catalisadores bimetálicos sobre este tipo de suporte é muito pequena.

O objetivo deste trabalho é identificar as propriedades catalíticas dos catalisadores Pt/NaY e PtSn/NaY, comparando com o catalisador Pt/Al₂O₃.Cl.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação de Catalisadores

A partir da zeólita NaY (Linde Union Carbide - LZY 52), preparou-se catalisadores de Pt/NaY e PtSn/NaY.

Inicialmente procedeu-se a impregnação da zeólita NaY com uma solução de SnCl_2 em presença de etanol e HCl. Após agitação por 10 horas em um evaporador rotativo, a fase sólida foi separada por filtração, lavada com água destilada até pH 6 e secada em estufa a 100°C por 3 horas.

A zeólita NaY ou a mesma modificada com Sn foi colocada em refluxo com uma solução aquosa de cloreto de tetramin platina (II), por 2 horas a fim de obter-se catalisadores com aproximadamente 0,6% em peso de platina, após o que procedeu-se a filtração e secagem. O complexo amoniacal de platina foi preparado em laboratório, a partir de ácido hexacloroplatínico hexahidratado e amoníaco.

As temperaturas de calcinação e tratamentos térmicos antes da redução são parâmetros susceptíveis de mudarem o estado do catalisador; uma calcinação inicial com um fluxo de ar elevado à temperatura de aproximadamente 250°C é reconhecida, no caso da Pt, como indispensável para obter-se, após redução, estados de dispersão elevados (9).

2.2 - Caracterização de Catalisadores

a) Titulação $\text{O}_2\text{-H}_2$

Após o tratamento de ativação, calcinação 250°C e redução 300°C , os catalisadores foram caracterizados através da titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio. Para tal utilizou-se uma aparelhagem de volumetria estática convencional. As adsorções de oxigênio e titulação com hidrogênio foram realizadas a temperatura ambiente. A figura 1 apresenta as duas isoterms para o cálculo de HT_{irr} .

b) Termoredução programada (TPR)

Utilizou-se uma aparelhagem convencional de TPR (10). Aproximadamente 0,5 g de amostra foi colocada em um reator em U de vidro. A temperatura foi aumentada até 500°C com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Uma mistura 3% $\text{H}_2/97\% \text{N}_2$ com fluxo de 30 ml/min e pressão de 1 bar foi passada através do leito do catalisador. O gás redutor passa através do sistema de referência de um detector de condutividade térmica; depois, o mesmo gás, atravessando o leito catalítico foi para o sistema de medida

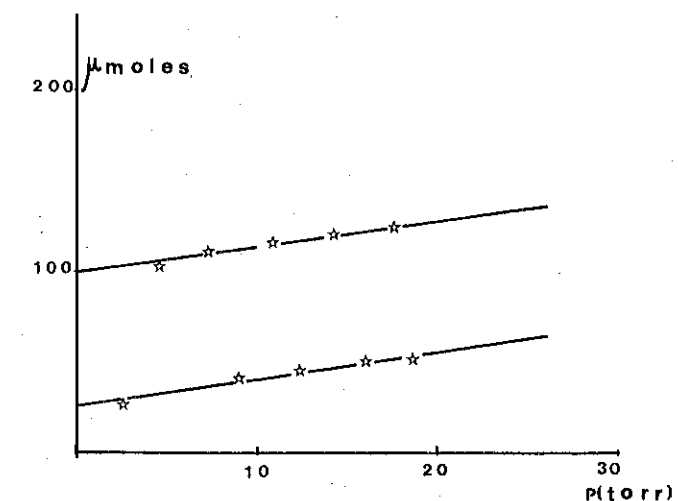


FIGURA 1 - Isotermas de Titulação do Oxigênio Adsorvido com Hidrogênio

de um DCT, podendo-se registrar assim o consumo de hidrogênio em uma determinada temperatura.

Antes de cada medida de TPR as amostras foram calcinadas a 250°C sob fluxo elevado de ar sintético.

2.3 - Teste Catalítico

Uma massa de catalisador de 5 mg, obtida após as medidas de titulação, foi colocada em um reator em aço de leito fixo, onde foi re-reduzida "in situ" à 300°C por uma hora. Após, o catalisador foi colocado em contato com a mistura hidrogênio-metilciclohexano, este último encontrando-se em um saturador mergulhado em um banho termostático à 25°C , o que assegura uma pressão de vapor de 45 torr. Estudou-se o desempenho dos catalisadores em três temperaturas 270 , 320 e 350°C . A pressão total foi mantida constante e igual a 1 bar. Os produtos são analisados em um cromatógrafo com detector de ionização de chama em linha com o sistema reacional.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Titulação $\text{O}_2\text{-H}_2$

A tabela I apresenta, para os catalisadores mono e bimetálicos as quantidades de hidrogênio adsorvido irreversivelmente (HT_{irr}) para dois ciclos de titulação em função da relação Sn/Pt.

Pode-se observar que a adição de Sn causa inicialmente um decréscimo na quantidade de hidrogênio adsorvida. Assim quando a relação Sn/Pt = 1,3 a capacidade de adsorção é 2,2 vezes menor que a do catalisador monometálico. Entretanto, este valor praticamente não se altera quando a relação Sn/Pt passa a 2,4.

A diminuição da capacidade de adsorção de hidrogênio quando se passa do catalisador mono ao bimetálico é provavelmente devido a uma modificação química da Pt pelo Sn, podendo estar associada a formação de liga (11).

De fato, interações eletrônicas entre esses foram evidenciadas por espectroscopia Mossbauer (4).

Uma outra possibilidade para o decréscimo de HT_{irr} com a adição de Sn, seria o aumento do tamanho dos cristalitos de Pt. Contudo, este fato pode descartado, já que ao dobrarmos o teor de Sn do catalisador bimetálico constata-se que os valores de HT_{irr} praticamente não se alteram.

A capacidade de adsorção do oxigênio sobre Sn é aqui colocada em dúvida, podendo ser desprezível em face dos valores de HT_{irr} nos catalisadores bimetálicos.

A preferência à formação de liga Pt-Sn em vez de alteração no tamanho de partícula está em acordo com os resultados de raio-X (11) onde encontrou-se o mesmo tamanho de partícula para o catalisador mono e bimetálico.

Em tempo, pode-se observar uma excelente reprodutibilidade dos valores de HT_{irr} após os dois ciclos de adsorção-titulação.

TABELA I - QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO ADSORVIDO ATRAVÉS DE HT_{irr}

Catalisador	% Pt (peso)	Sn % (peso)	Sn/Pt	μ mol H_2/g cata.	
				HT_1	HT_2
Pt/NaY	0,6	0,0	0,0	40,5	43
PtSn/NaY	0,61	0,48	1,28	18,6	19,0
PtSn/NaY	0,64	0,93	2,4	18,3	18,5

3.2 - Termoredução Programada (TPR)

Os métodos físicos convencionais utilizados na caracterização de catalisadores (difração de raio-X, ESCA etc), mostram-se ineficientes nesse caso, devido ao baixo teor metálico e dispersões geralmente elevadas, obtidas com catalisadores Pt/NaY. Portanto foi aplicada a técnica de TPR, cujos princípios são descritos em (10). Com esta técnica, pode-se medir o consumo de hidrogênio necessário para reduzir as superfícies metálicas oxidadas segundo programação linear de temperatura.

O acompanhamento de uma medida de "TPR" pode ser feito através da figura 2. Ao comparar as duas curvas observa-se que há um aumento na temperatura de redução no caso do catalisador PtSn, isto é provavelmente devido a presença de Sn. Verifica-se ainda que a redução da platina é praticamente total à 300°C.

Análise através de DSC (Diferencial Scanning Calorimetry) para as amostras Pt/NaY e PtSn/NaY é mostrada na figura 3. As amostras foram calcinadas a 250°C e analisadas sob fluxo de nitrogênio com aquecimento (10°C/min) até 400°C. Foram verificados picos endotérmicos nos quais a entalpia referente à Pt, nas amostras PtSn/NaY, é menor que em Pt/NaY, evidenciando a provável formação da liga Pt-Sn nas temperaturas na faixa de 250-350°C. Os picos endotérmicos mostram que a Pt foi totalmente oxidada. A presença de Sn na liga pode ser constatada pelo aparecimento de

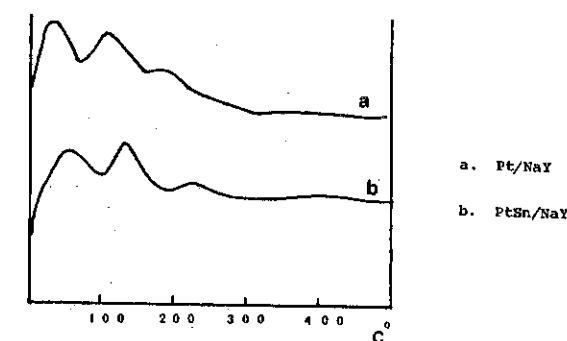


FIGURA 2 - Curvas de Termoredução Programada (TPR) para os Catalisadores Pt/NaY e PtSn/NaY.

Sample: Pt Na
Size: 10.0200 mg
Method: AMB TO 400# HAMP 10

DSC

File: E:DSCPTNA.01
Operator: MARCIA
Run Date: 04/14/88 14:45

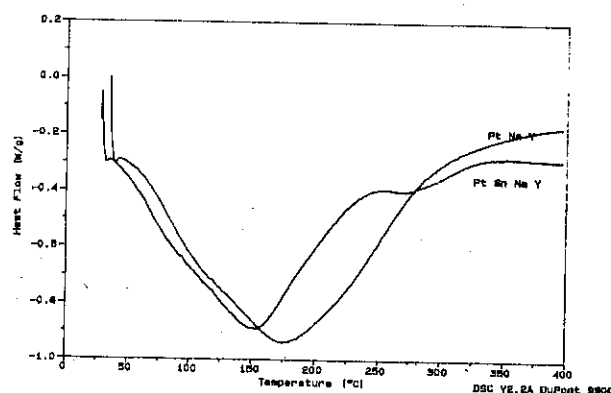


FIGURA 3 - Entalpograma (DSC) para os Catalisadores Pt/NaY e PtSn/NaY.

um segundo pico na temperatura de aproximadamente 330°C.

3.3 - Teste Catalítico

A desidrogenação do metilciclohexano foi estudada à temperaturas médias de 270, 320 e 350°C. O produto principal é o tolueno. Produtos de hidrogenólise também são formados mais o percentual de conversão é muito baixo, sendo menor ou igual a 1% para os catalisadores Pt/NaY e PtSn/NaY e no máximo 3% para o catalisador Pt/Al₂O₃ reagindo a 350°C.

Durante a reação, alguns catalisadores sofrem uma desativação. Sendo assim, definiu-se duas atividades, a atividade inicial obtida por extrapolação a $t = 0$ (A_0), a atividade estabilizada (A_{st}) obtida após um certo tempo "t". Um exemplo é mostrado na figura 4.

A tabela II apresenta os valores das atividades obtidas nas três temperaturas. Pode-se constatar que as atividades iniciais variam muito pouco com os diferentes catalisadores nas diferentes temperaturas. Elas não apresentam um efeito inibidor do Sn já que em alguns casos as atividades iniciais chegam a aumentar como é o caso dos catalisadores Pt/NaY e PtSn/NaY em reação a 320°C e os mesmos em reação a 350°C. Portanto, parece que no início da reação a platina age como se fosse o único elemento presente na superfície do catalisador, não sofrendo influência do estanho.

De outro lado, ao comparar-se o catalisador Pt/NaY com o catalisador PtSn/NaY, de menor teor de Sn, observa-se um efeito inibidor do estanho sobre as atividades estabilizadas. Este efeito negativo do bimetálico foi encontrado na literatura para o catalisador Pt-Sn/Al₂O₃ à temperatura de 327°C (12). Nota-se ainda que, se aumentarmos mais o teor de estanho, a atividade só será menor que do catalisador menos carregado em Sn a 350°C. Isto pode indicar que com aumento da quantidade de Sn, o próprio pode perder sua mobilidade, indo readquiri-la novamente com o aumento da temperatura, localizando-se assim em sítios de platina ainda intactos.

Os catalisadores Pt/NaY e Pt/Al₂O₃ não mostraram desativação ao final de três horas de reação, em todas as temperaturas.

A cinética de desativação para os catalisadores com Sn parece variar com a quantidade de estanho e com a temperatura de reação (figura 4).

TABELA II - MEDIDAS DE ATIVIDADE PARA OS CATALISADORES EM TEMPERATURAS DIFERENTES.

Catalisador	Sn/Pt	% D (HTirr)	Atividade mol/g pt 10 ²					
			270°C		320°C		350°C	
			A ₀	A _{st}	A ₀	A _{st}	A ₀	A _{st}
Pt/NaY	0,0	88	1,3	1,2	1,56	1,55	2,13	2,13
PtSn/NaY	0,78	39,6	1,08	0,75	1,83	0,34*	3,22	0,83*
PtSn/NaY	1,45	37,6	1,03	0,87	1,6	0,40*	1,9	0,18*
Pt/Al ₂ O ₃	-	85	1,3	1,22	1,51	1,55	1,17	1,16

* Medidas de atividade após 20 horas de reação.

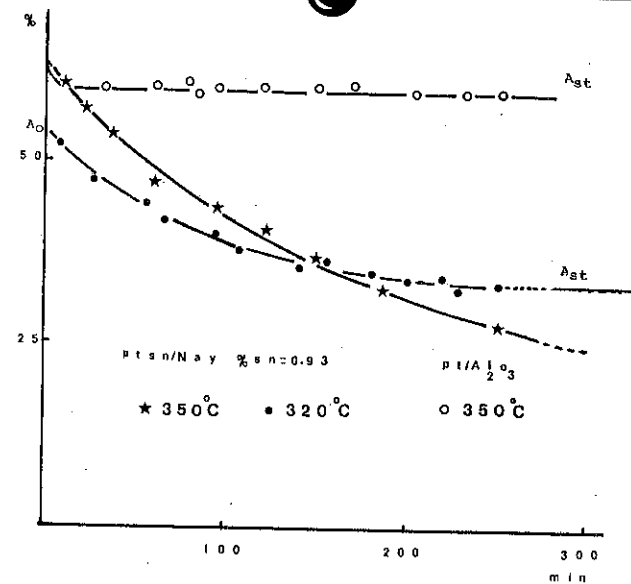


FIGURA 4 - Curvas de Conversão em função do Tempo na Reação de Desidrogenação de Metilciclohexano.

4. CONCLUSÕES

- Através do procedimento de preparação e ativação, consegue-se obter catalisadores de Pt/NaY com dispersões elevadas.

- A presença de Sn provoca um decréscimo na quantidade de hidrogênio adsorvido quando da titulação do oxigênio. Isso sendo provavelmente devido a formação de liga Pt-Sn, como evidenciado por "TPR e "DSC".

- A presença de estanho inibe a reação de desidrogenação do metilciclohexano na faixa de temperatura estudada. A cinética de desativação parece ser complexa e está ligada a quantidade de estanho e temperatura da reação.

- Os produtos de hidrogenólise são produzidos em quantidades consideráveis com catalisador Pt/Al₂O₃ e desprezíveis para o catalisador Pt/NaY e PtSn/NaY.

AGRADECIMENTOS

- COFIC (Comitê de Fomento Industrial de Camaçari) pelo apoio financeiro.
- CEPED (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento) pela utilização de suas instalações e equipamentos.
- Ao técnico José Batista, por sua participação no teste catalítico.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Adkins, S. R., e Davis, B. H., J. Catal. 89, 371 (1984)
- 2 - Sexton, B. A., Hughes, A. E., e Foger, K., J. Catal. 88, 466 (1984)
- 3 - Lieske, H., e Volter, J., J. Catal. 90, 46 (1984)
- 4 - Bacaud, R., Bussiere, P., e Figueras, F., J. Catal. 69, 399 (1981)
- 5 - Davies B. H., Westfall, G. A., Watkins, J. e Pezzanite, J., Jr., J. Catal. 42, 247 (1976).
- 6 - Bacaud, R., Bussiere, P., Figueras, F., e Mathieu, J. P., (in "Preparation of Catalysis" (B. Delmon, P.A. Jacobs, and G. Poncelet, Eds.) Elsevier, Amsterdã, 1976
- 7 - Usov, Yu, N., Subranova, L. G., e Kushinova, N. I., Neftekhimiya, 17, 69 (1977).
- 8 - Romannikoy V. N., Ione, K. G. e Pedersen, L. A., J. Catal. 66, 121 (1980).
- 9 - Dalla Betta, R. A. e Boudart, M. Proceedings of the 5 th Int. Cong. on Catalysis, Palm Beach, 1972, Vol. 2, North Holland, Amsterdam, (1973) p. 1329
- 10 - Robertson, S. D., Mc Nicol, B. D., de Baas, J. H., Kloet, S.C., e Jenkins, J. W., J. Catal. 37, 424 (1975).
- 11 - Srinivasan, R., De Angelis, R. J., e Davis, B. H., J. Catal. 106, 449 (1987).
- 12 - Volter, J., Lietz, G., Uhlemann, M. e Hermann, M. J. Catal. 68, 42 (1981).

PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS EM
REAÇÕES E SISTEMAS ENVOLVENDO XILENOS

- . Shantappa Sidramappa Jewur ¹
- . Gilson Gomes de Medeiros ²
- . Antonio Souza de Araújo ³

RESUMO

As reações de isomerização de m-xileno e o-xileno, desproporcionamento do tolueno e alquilação do tolueno com metanol sobre a zeólita HZSM-5 foram acompanhadas em diferentes temperaturas e velocidades espaciais, em um micro-reator catalítico de leito fixo acoplado a um cromatógrafo a gás. A partir dos dados obtidos, foi possível calcular a energia de ativação, o fator de frequência e a entropia de ativação das reações. Os resultados mostraram que, para as reações de isomerização de m- e o-xileno, as energias de ativação são da mesma ordem de grandeza. Para o m-xileno, mais estável termodinamicamente, foi necessária uma energia de ativação mais elevada que a do seu isômero "orto". O desproporcionamento foi o processo que exigiu a mais elevada energia de ativação. O fator de frequência mostrou-se relativamente baixo para todas as reações, e a entropia de ativação foi negativa. Foi ainda realizado um estudo da influência da temperatura sobre a composição termodinâmica do sistema ternário composto pelos três xilenos isômeros.

ABSTRACT

The reactions of isomerization of m-xylene and o-xylene, disproportionation of toluene and alkylation of toluene with methanol over a zeolite HZSM-5, were accompanied at different temperatures and space velocities in a fixed-bed microcatalytic reactor coupled with a online gas chromatograph. From the results obtained, it was possible to calculate the energy of activation, frequency factor and the activation entropy of the reactions. The experimental values of activation energies, for the isomerization of m- and o-xylenes, are of the same order of magnitude. For m-xylene, which being thermodynamically more stable, required a greater energy of activation compared to that of o-xylene. The disproportionation reaction demanded a greater activation energy. For all the reactions, the frequency factor remained lower, and the activation entropy was negative. The theoretical calculations were also undertaken for the thermodynamic distribution of xylene isomers as a function of temperature.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção catalítica de misturas de xilenos com teor do isômero "para" acima do equilíbrio termodinâmico (cerca de 24% do total) tem sido estudada por diversos pesquisadores, em virtude da maior importância comercial desse produto em relação aos outros isômeros. Com essa finalidade

¹ Professor Adjunto, M.Sc., Ph.D., DQ/UFRN

² Professor Assistente, Mestre, DQ/UFRN

³ Químico, Mestre, PROQUIM/CEPED

de, o emprego, nos últimos anos, de catalisadores de zeólita sintética do tipo ZSM-5 deve ser destacado por causa dos bons resultados proporcionados pela seletividade dessa zeólita a para-xileno (1-3). Tal efeito seletivo tem sido objeto de amplas pesquisas, e deve-se principalmente à particular estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 (4-6).

No presente trabalho, foram efetuadas em um micro-reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo as reações de isomerização de m- e o-xilenos, desproporcionamento do tolueno e alquilação do tolueno com metanol, fazendo-se variar a temperatura e a velocidade espacial. O produto dessas reações foi analisado em um cromatógrafo a gás, observando-se em cada corrida o percentual de conversão e a distribuição de xilenos.

Os resultados obtidos possibilitaram a discussão de alguns aspectos cinéticos das reações, especialmente no que diz respeito à energia e à entropia de ativação, e ao fator de frequência. A energia de ativação é a quantidade de energia necessária para que uma transformação efetivamente aconteça, e corresponde à energia do complexo ativado do estado de transição entre reagentes e produtos. O fator de frequência representa a frequência total de choques entre as moléculas reagentes, independente de possuírem ou não a energia de ativação necessária. A entropia de ativação, por sua vez, fornece uma das melhores indicações sobre a natureza do estado de transição. Se for positiva, significa que a entropia do complexo ativado é maior que a dos reagentes. Na maioria das vezes, ocorre um decréscimo de entropia ao se passar ao estado de transição, de modo que a entropia de ativação é geralmente negativa.

Foi ainda realizado um estudo sobre o equilíbrio termodinâmico de misturas de xilenos isômeros em uma larga faixa de temperaturas, visando conhecer o comportamento esperado desse sistema quando não está submetido à ação catalítica. Os valores das concentrações dos xilenos no equilíbrio, calculados neste trabalho, foram comparados com os valores constantes da literatura (7), verificando-se boa aproximação.

2. PROCEDIMENTO

Foi acompanhada a influência da temperatura e da velocidade de fluxo dos reagentes sobre a distribuição de produtos e a percentagem de conversão das reações estudadas, usando-se o micro-reator existente no laboratório. O catalisador empregado foi a zeólita sintética HZSM-5. A seguir, são dadas as condições de operação do micro-reator em cada processo:

1º) Isomerização de m-xileno e de o-xileno:

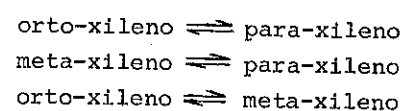
- Faixa de temperaturas: 523 a 723 K

- Massa do catalisador: 0,05 g
- 29) Desproporcionamento do tolueno:
 - Faixa de temperaturas: 773 a 923 K
 - Massa do catalisador: 0,1 g
- 39) Alquilação do tolueno com metanol:
 - Faixa de temperaturas: 573 a 773 K
 - Massa do catalisador: 0,1 g
 - Razão molar tolueno/metanol: 4

Todas as reações foram realizadas nas velocidades espaciais de 2,5, 5,0 e 7,5 h⁻¹. Os incrementos de temperatura entre uma e outra operação foram de 50 K. Antes de cada operação, foi feita ativação do catalisador, pela passagem de fluxo de N₂ por duas horas a 673 K.

Os produtos foram injetados no cromatógrafo a gás após 15 minutos de reação, através da válvula de amostragem tipo pistão. O cromatógrafo, provido de detetor de ionização de chama, operou nas seguintes condições: temperatura do vaporizador = 453 K; temperatura do detetor = 473 K; temperatura da coluna = 343 K; fluxo de N₂ = fluxo de H₂ = 15 cm³/min; fluxo de ar sintético super-seco = 120 cm³/min; corrente do detetor = 10⁻⁹ A. A coluna empregada foi 5% Bentona 34 + 5% dideciltalato sobre chromosorb W.

Os cálculos teóricos foram calculados a partir de valores tabelados dos parâmetros termodinâmicos de xilenos no estado gasoso (entalpia e entropia de formação e capacidade calorífica). Partindo de reações de isomerização hipotéticas



e usando equações da termodinâmica, foram calculados os parâmetros termodinâmicos (variações de entalpia, de entropia e de energia livre) das reações na faixa de 300 a 1000 K (com intervalos de 100 K) e, em consequência, as concentrações relativas de equilíbrio dos xilenos naquelas reações. Desses resultados, foi determinada a distribuição de equilíbrio dos três xilenos em um sistema ternário, na mesma faixa de temperaturas, através de dois métodos distintos (gráfico e analítico).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada operação realizada no micro-reator, foi calculado o tempo de contato, e a partir dos cromatogramas foram determinadas as concentrações relativas dos xilenos e a conversão percentual.

Nas reações de isomerização, o teor de para-xileno foi crescente com

o aumento da temperatura, e decrescente com o aumento da velocidade espacial, verificando-se os seus máximos a 2,5 h⁻¹ e 723 K. No desproporcionamento, observou-se maior formação de para-xileno quanto mais elevadas eram a temperatura e a velocidade espacial, encontrando-se o máximo a 7,5 h⁻¹ e 923 K. Na alquilação do tolueno com metanol, a concentração de para-xileno na mistura efluente do reator foi crescente com o aumento da temperatura apenas a 2,5 h⁻¹, sendo decrescente nas demais velocidades. A máxima concentração de para-xileno foi observada a 7,5 h⁻¹ e 573 K. O diagrama da Figura 4 mostra os teores máximos e mínimos de para-xileno obtidos em cada processo, ao lado das distribuições de equilíbrio.

Para todas as reações, são dadas na Figura 1 as percentagens de conversão em função do tempo de contato. Como seria de se esperar, a conversão foi mais acentuada para os maiores tempos de contato e maiores temperaturas. Para cada curva mostrada na Figura 1, a tangente à curva a baixa conversão dá a constante de velocidade inicial do processo, aquela temperatura. Foi possível, assim, fazer os diagramas de Arrhenius das quatro reações estudadas (Figura 2), e calcular a energia de ativação e o fator de frequência e, através do equacionamento teórico, a entropia de ativação. Esta última, sendo fortemente influenciada pela temperatura, foi calculada para os diferentes processos a temperaturas comparáveis. A Tabela I apresenta os valores obtidos.

TABELA I
PARÂMETROS CINÉTICOS DOS PROCESSOS ESTUDADOS

Processo	Energia de ativação (kJ/mol)	Fator de frequência (s ⁻¹)	Entropia de ativação (J/mol.K)
Isomerização de meta-xileno	24,8	1,052.10 ⁴	- 172,6 (523 K)
Isomerização de orto-xileno	18,1	2,368.10 ³	- 184,9 (523 K)
Desproporcionamento do tolueno	72,7	7,985.10 ⁵	- 148,1 (773 K)
Alquilação do tolueno com metanol	30,0	1,594.10 ⁴	- 180,7 (773 K)

As energias de ativação e as entropias de ativação para as isomerizações do m-xileno e do o-xileno foram da mesma ordem de grandeza. Para o m-xileno, que é mais estável termodinamicamente, é exigida uma energia de

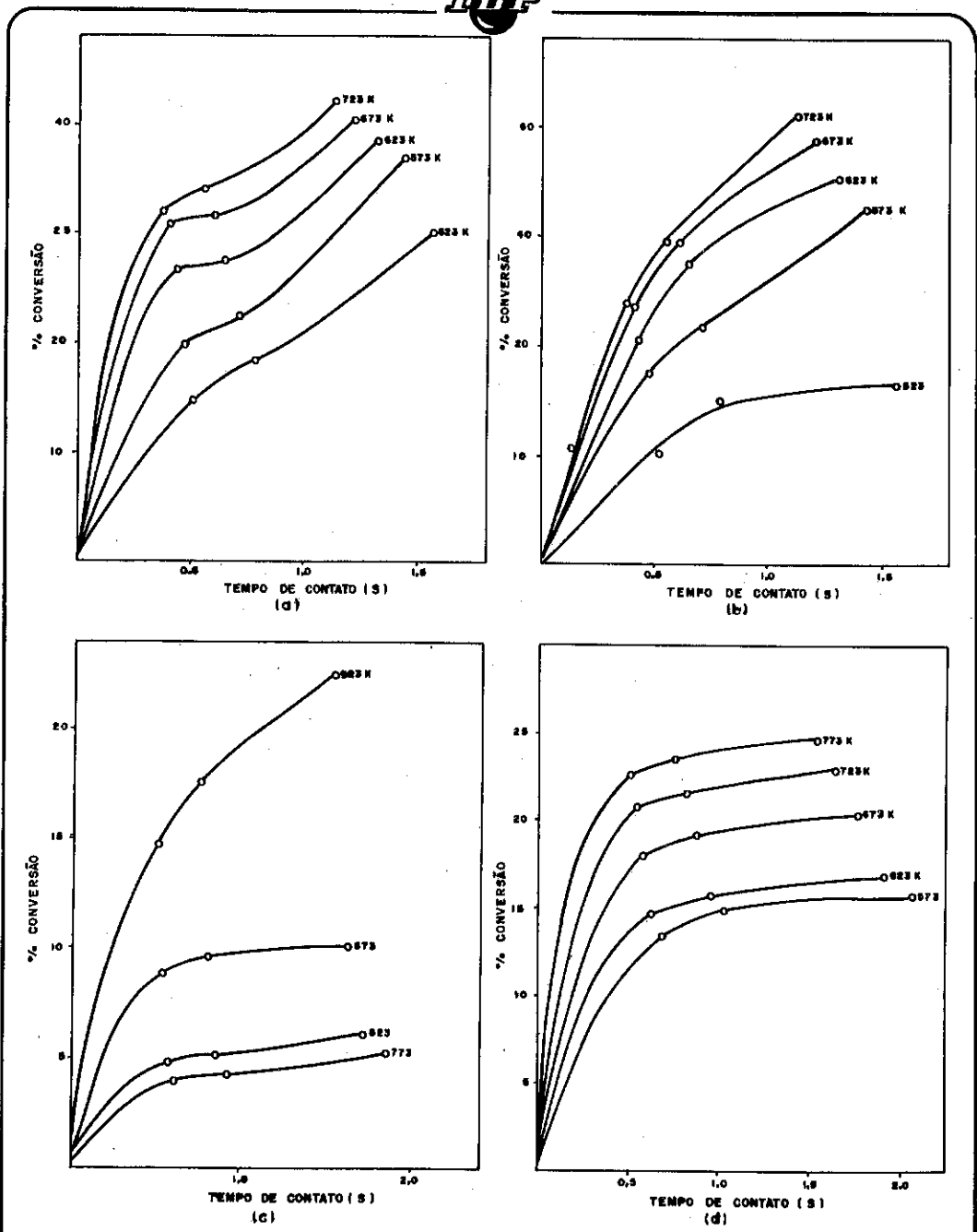


Figura 1 - Conversão percentual em função do tempo de contato, a várias temperaturas: (a) isomerização do meta-xileno; (b) isomerização do orto-xileno; (c) desproporcionamento; (d) alquilação.

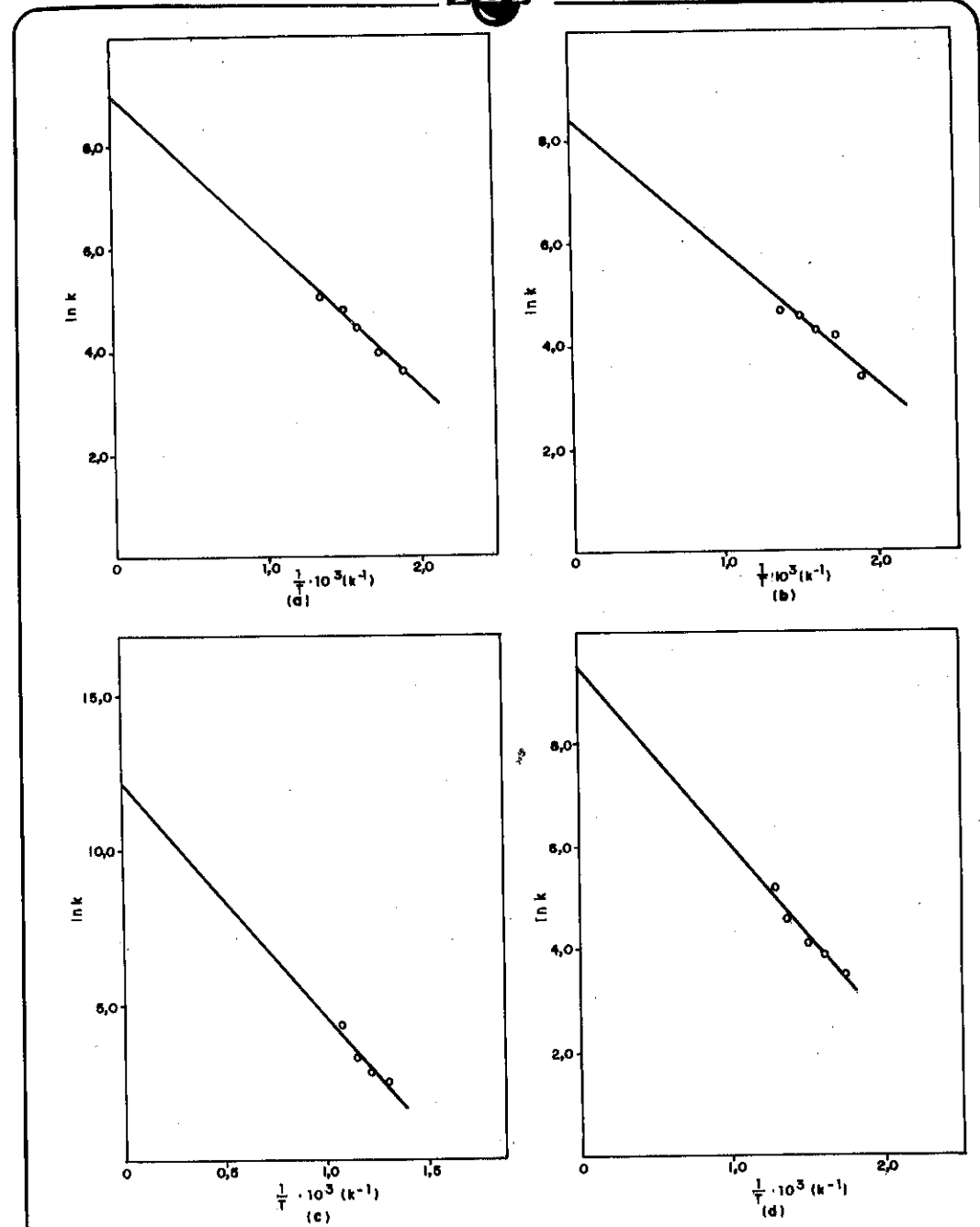


Figura 2 - Determinação da energia de ativação das reações: (a) isomerização do meta-xileno; (b) isomerização do orto-xileno; (c) desproporcionamento; (d) alquilação.

ativação mais elevada do que a do seu isômero "orto", e o complexo de transição por ele formado provoca, pelo mesmo motivo, um decréscimo menos intenso de entropia.

O desproporcionamento mostrou-se como o processo que necessita de maior energia de ativação, resultado previsível considerando que as duas moléculas relativamente grandes de tolueno terão dificuldades estéricas em reagir efetivamente enquanto atravessam os canais da zeólita. No caso da alquilação, essas dificuldades devem ser menores por causa da maior difusividade da pequena molécula do metanol, e a energia necessária para a ativação já não é tão alta.

Para todos os processos, o fator de frequência foi relativamente baixo, possivelmente em virtude de serem catalisados por superfície; e a entropia de ativação foi sempre negativa, o que indica a formação de complexos intermediários com menos graus de liberdade que os reagentes.

A determinação da distribuição de equilíbrio termodinâmico pelo método analítico pode ser resumida como segue. Tomando duas das reações de isomerização hipotéticas, escreve-se a constante de equilíbrio para elas em termos de concentrações relativas dos xilenos. Por exemplo,

$$\text{orto-xileno} \rightleftharpoons \text{para-xileno}, K_1 = \frac{c_p}{c_o}$$

$$\text{orto-xileno} \rightleftharpoons \text{meta-xileno}, K_2 = \frac{c_m}{c_o}$$

A soma das concentrações relativas dos três xilenos é igual à unidade. Portanto,

$$c_o + K_2 \cdot c_o + K_1 \cdot c_o = 1$$

de onde se obtém o valor de c_o (concentração termodinâmica do o-xileno no sistema ternário) e, a partir daí, os valores de c_m e c_p . Isso foi feito para toda a faixa de temperaturas estudada, e os resultados estão na Tabela II, comparados com os valores da literatura (7), os quais são bastante aproximados.

A Figura 3 ilustra a mesma determinação, usando o método gráfico. As concentrações relativas dos xilenos são plotadas sobre os lados do diagrama de Gibbs-Helmholtz correspondentes a cada reação. No exemplo apresentado, é feita a determinação do equilíbrio a 300 K, que corresponde ao ponto E. Por esse ponto, passam três paralelas aos lados do diagrama, definindo sobre cada lado a concentração percentual de um dos isômeros no sistema ternário. A Figura 4 mostra todos os pontos de equilíbrio obtidos.

TABELA II
DISTRIBUIÇÃO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DOS XILENOS A VÁRIAS TEMPERATURAS

T (K)	Literatura (7)			Método analítico		
	% para	% meta	% orto	% para	% meta	% orto
300	23,82	59,80	16,38	23,86	59,81	16,33
400	24,24	56,82	18,94	24,24	56,83	18,93
500	24,07	54,77	21,16	24,24	54,86	20,90
600	23,81	53,24	22,95	24,13	53,68	22,18
700	23,45	52,12	24,43	24,07	53,12	22,81
800	23,09	51,35	25,56	24,08	53,06	22,86
900	22,81	50,58	26,61	24,17	53,42	22,42
1000	22,49	50,06	27,45	24,34	54,11	21,55

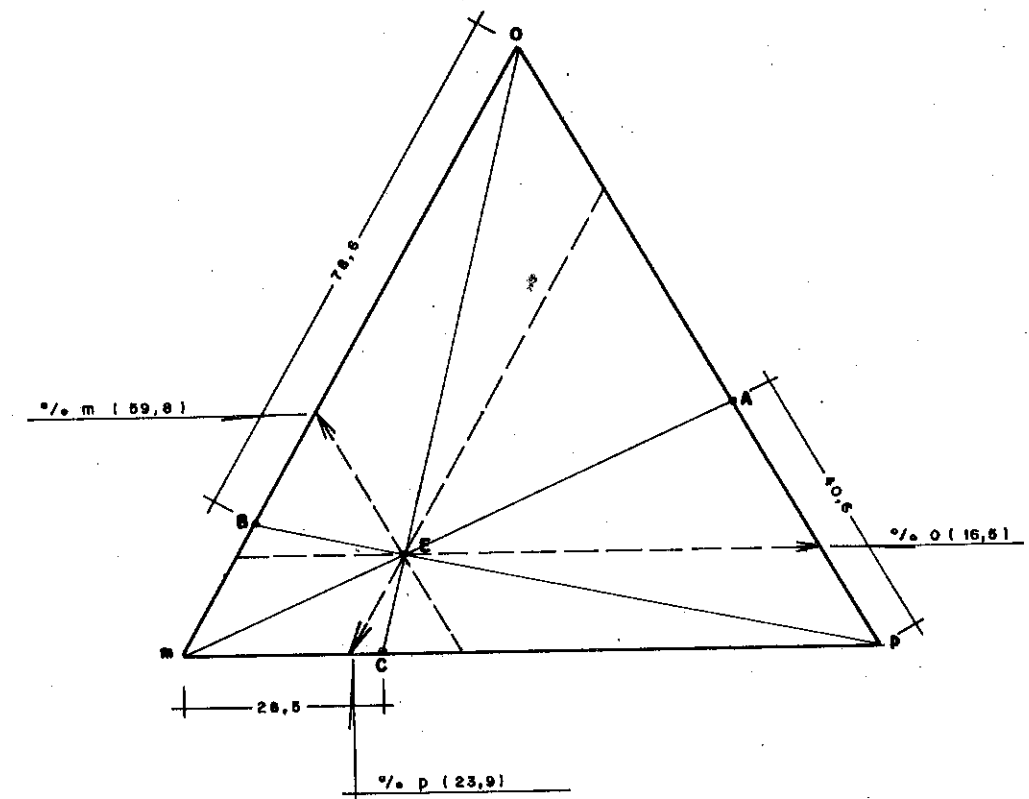
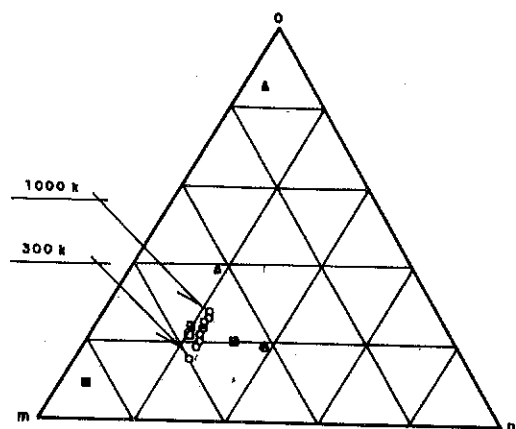


Figura 3 - Determinação da composição de equilíbrio termodinâmico dos xilenos a 300 K, pelo método gráfico.



- composição termodinâmica, 300-1000 K
- isomerização de meta-xileno, $2,5 \text{ h}^{-1}$, 723 K
- ▲ isomerização de orto-xileno, $2,5 \text{ h}^{-1}$, 723 K
- desproporcionamento, $7,5 \text{ h}^{-1}$, 923 K
- ◊ alquilação, $7,5 \text{ h}^{-1}$, 573 K
- isomerização de meta-xileno, $7,5 \text{ h}^{-1}$, 523 K
- ▲ isomerização de orto-xileno, $7,5 \text{ h}^{-1}$, 523 K
- desproporcionamento, $2,5 \text{ h}^{-1}$, 773 K
- ◊ alquilação, $5,0 \text{ h}^{-1}$, 773 K

Figura 4 - Diagrama ternário da composição de misturas de xilenos.

4. CONCLUSÃO

Os dados experimentais obtidos neste trabalho permitiram a determinação de parâmetros cinéticos das reações estudadas. Analisando os valores encontrados para a energia de ativação, a entropia de ativação e o fator de frequência, pode-se verificar a sua concordância com as previsões teóricas. Os cálculos termodinâmicos se mostraram úteis para um conhecimento do comportamento de equilíbrio do sistema formado pelos três xilenos isômeros. Misturas com teor de para-xileno acima da distribuição termodinâmica foram verificadas sob certas condições, mas houve uma predominante tendência para o equilíbrio, conforme se vê na Figura 4. É viável a realização de estudos semelhantes com outros sistemas e reações, e com mudança no catalisador visando alcançar uma seletividade mais alta.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP e à COPENE pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- (1) YOUNG, L. B. et alii. Shape selective reactions with zeolite catalysts - III. Selectivity in xylene isomerization, toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, **76**, 418-432 (1982).
- (2) KAEDING, W. W. et alii. Shape selective reactions with zeolite catalysts - II. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene. *Journal of Catalysis*, **59**, 392-398 (1981).
- (3) KAEDING, W. W. et alii. Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene. *Journal of Catalysis*, **67**, 159-174 (1981).
- (4) CSICSERY, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, **4**, 202-213 (1984).
- (5) MEIER, W. M. & OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Structure Types. Pittsburgh, Polycrystal, 1978.
- (6) BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves. Nova Iorque, Wiley-Interscience, 1974.
- (7) TAYLOR, W. J. et alii. Heats, equilibrium constants, and free energies of formation of the alkylbenzenes. *Journal of Research National Bur. Standards*, **37**, 95-122 (1946).

DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR NiMo COMERCIAL NO HIDROCRACQUEAMENTO SELETIVO DE ÓLEO DE XISTO PARA DIESEL EM LEITO TRIFÁSICO

. M. Isabel Pais da Silva¹
. Martin Schmal²

RESUMO

Foi estudada a desativação do catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ no processo de hidrocrackeamento de óleo de xisto seletivo para a fração diesel num reator de leito fluidizado trifásico. Após 100 horas de uso sob diferentes condições de operação, o catalisador foi caracterizado quanto as suas propriedades físico-químicas visando determinar as causas e mecanismos de sua desativação. Os resultados obtidos mostraram que a desativação do NiMo/Al₂O₃ foi essencialmente causada pela formação de coque, cujos precursores seriam os aromáticos com mais de dois anéis, contendo ou não nitrogênio, principalmente do tipo fenantrenos e antracenos. Esse coque seria inicialmente depositado nos poros maiores bloqueando-os total ou parcialmente e seria amorfo mas em fase inicial de grafitização.

ABSTRACT

The deactivation of a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst in the selective hydrocracking of heavy shale oil to diesel fraction in a threephase fluidized reactor was studied. After 100 hours of operation under different conditions, the catalyst had its physical and chemical properties characterized to evaluate the causes and mechanisms of deactivation. The results showed that deactivation was mainly caused by coke deposition. The heavy aromatic compounds containing or not nitrogen atoms, specially anthracene and fenantrene types, seemed to be the coke precursors. Initially the coke deposition occurred in large pores (>90 Å) with partial or total pore blockage and it was amorphous but seemed in initial process of graphitization.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

No hidrocrackeamento de óleos pesados provenientes de petróleo, xisto ou carvão, para obter maiores rendimentos em frações leves, principalmente de diesel e gasolina, são utilizados catalisadores do tipo NiMo, CoMo e NiW suportados em Al₂O₃ e/ou SiO₂. Devido às condições mais severas de processamento necessárias, a desativação destes catalisadores é mais rápida e para manter o nível de atividade, o consumo de hidrogênio é maior. As causas principais de desativação dos catalisadores de hidroprocessamento seriam a formação de carbono provocada por craqueamento excessivo, a adsorção de compostos nitrogenados básicos nos sítios ácidos e a deposição de material mineral ou metais pesados na superfície ativa (1).

¹ D.Sc., Engenheiro do CEDEN/DIPESQ da COPENE PETROQUÍMICA DO NORDESTE S/A.

² D.Sc., Professor da COPPE/UFRJ e da EQ/UFRJ

O objetivo deste trabalho é avaliar a desativação do catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ num processo de hidrocrackeamento seletivo de óleo de xisto pesado para diesel num reator de leito fluidizado trifásico. Será verificada a composição do coque formado sobre os mesmos, principal causa de desativação em processos de hidrocrackeamento, tentando identificar os precursores do coque. A maneira como a desativação afeta a área específica e a distribuição de volume de poros será verificada a fim de estabelecer o tamanho ideal de poro que minimize a taxa de desativação. Ainda medidas termogravimétricas de Raio-X, microscopia eletrônica de transmissão e de XPS serão efetuadas para verificar as alterações do catalisador após o seu uso no processo.

2. METODOLOGIA

Um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 1, foi usado durante 100 horas no processo de hidrocrackeamento de um óleo de xisto com mais de 50% de volume destilado acima de 370°C, operando sob diferentes condições de operação num reator piloto de leito fluidizado trifásico. Após esse período de operação o catalisador usado sofreu um processo de extração em Soxhlet para remoção do óleo nele adsorvido.

TABELA 1 - PROPRIEDADES DO CATALISADOR NiMo/Al₂O₃

PROPRIEDADE	CATALISADOR NiMo/Al ₂ O ₃
Composição química	
MoO ₃ (% peso)	17,0 (19,8) ²
CoO/NiO (% peso)	3,1 (3,4) ²
P ₂ O ₅ (% peso)	0,5
Al ₂ O ₃ (% peso)	77,6
SiO ₂ (% peso)	1,7
Fe (ppm)	0,1
V (ppm)	ND
Área específica (m ² /g)	180
Volume de poros (cm ³ /g)	0,47
Diâmetro médio poros (Å)	90

1 - Fabricação Shell Química

2 - Dados do fabricante

ND- Não detectado

Em seguida, juntamente com o catalisador virgem, foi submetido às seguintes determinações para caracterização de suas propriedades físicas e químicas:

- área específica, volume e distribuição de poros por adsorção de nitrogênio.
- composição química por absorção atômica.
- teor de enxofre por LECO.
- teor de coque por combustão em mufla sem circulação de ar, na temperatura de 450°C.
- teores de C, H e N por combustão em analisador elementar.
- cristalinidade de suporte e do coque depositado no catalisador por difração de Raio-X.
- natureza do coque depositado no catalisador por termogravimetria.
- natureza das impurezas presentes no catalisador por XPS.

3. RESULTADOS

Verificou-se que o NiMo apresentava cerca de 14,5% em peso de óleo de xisto residual adsorvido após a sua remoção do reator. Deste percentual, 12% são relativos à parte do óleo (solúvel em n-heptano) não prejudicial ao desempenho do catalisador NiMo. Os outros 2,5 % representam os asfaltenos (insolúvel em n-heptano e solúvel em benzeno), compostos de alto peso molecular presentes no óleo de xisto, que podem contribuir para a desativação do catalisador ao serem adsorvidos na sua superfície.

3.1 Teor e Composição do Coque

O valor de coque encontrado foi de 18% em peso ao fim das 100 horas de operação sem que a desativação no processo tivesse sido sentida. A análise elementar feita no catalisador virgem e usado, apresentada na Tabela 2, mostra que o material depositado no catalisador era composto essencialmente de carbono. Foi detectado em teor razoável de enxofre de 4,2% em peso e em base seca. Esse enxofre poderia ser proveniente tanto dos compostos de enxofre presentes na carga que adsorveriam na superfície do catalisador gerando coque, como da decomposição da forma sulfetada dos metais Mo e Ni do catalisador. Nota-se ainda o aparecimento de nitrogênio na superfície do catalisador.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO NiMo

CATALISADOR	C (% peso)	H (% peso)	N (% Peso)	S (% peso)
NiMo	0,1	1,2	-	0,1
NiMo	11,7	1,7	0,6	4,2

Uma análise elementar no coque obtido por tratamento ácido do ca

talisador que permitiu a dissolução da matéria inorgânica, mostrou um percentual muito pequeno de enxofre no coque comprovando que o enxofre presente no catalisador usado seria praticamente todo proveniente da oxidação dos seus sulfetos metálicos. O teor de nitrogênio encontrado evidencia que o nitrogênio detectado na superfície do catalisador estaria todo contido no coque.

3.2 Área Específica e Volume de Poros

Na Tabela 3, são apresentados os valores encontrados para a área específica total e volume de poros para o catalisador NiMo, virgem e usado. A distribuição de volume de poros versus o diâmetro médio de poros é mostrada na Figura 1.

TABELA 3 - ÁREA ESPECÍFICA TOTAL E VOLUME DE POROS

CATALISADOR	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)	VOLUME DE POROS (cm ³ /g)	̄ PORO (Å)
NiMo virgem	180	0,47	90
NiMo usado	123	0,26	70

A área do catalisador usado apresentou uma redução da ordem de 32% em relação ao catalisador virgem, enquanto que o volume de poros de cresceu em 45%. A distribuição do volume poroso restante mostrou um deslocamento para os poros menores. O diâmetro médio de poros que era cerca de 90 Å no catalisador virgem, passou para aproximadamente 70 Å no catalisador usado. Percebe-se com isso que os poros maiores foram os primeiros a serem bloqueados total ou parcialmente pelos depósitos de coque, devido ao fácil acesso dos reagentes de alto peso molecular presentes no óleo de xisto.

3.3 Análise Termogravimétrica

Tanto o catalisador virgem como o usado foram submetidos a análise termogravimétrica, com o objetivo de verificar o tipo de carbono depositado no catalisador, conforme Figura 2. Pelos resultados obtidos percebe-se que o catalisador usado perdeu cerca de 12,2% em peso, na faixa de 50 - 150°C de temperatura e sob N₂, correspondente à umidade. Verificou-se, ainda, uma perda de 18,1% em peso, na faixa de 300 - 450°C e sob atmosfera de O₂, correspondentes ao coque depositado na superfície do catalisador e cujo valor coincide com o já determinado por combustão completa. Após a temperatura de 450°C, praticamente não houve mais perda de peso.

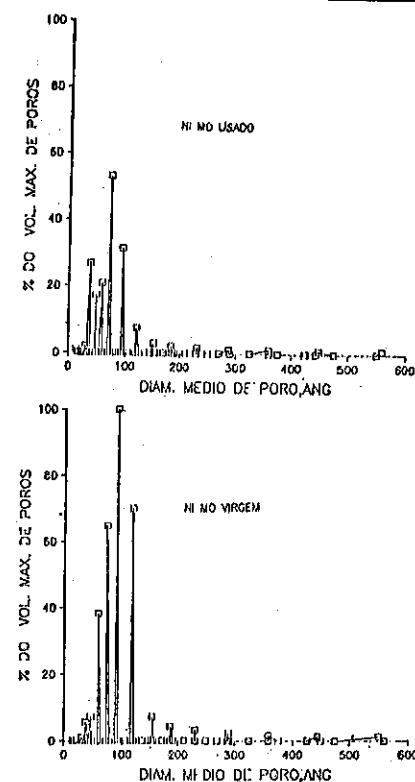


FIGURA 1 - Distribuição de volume de poros do catalisador NiMo usado.

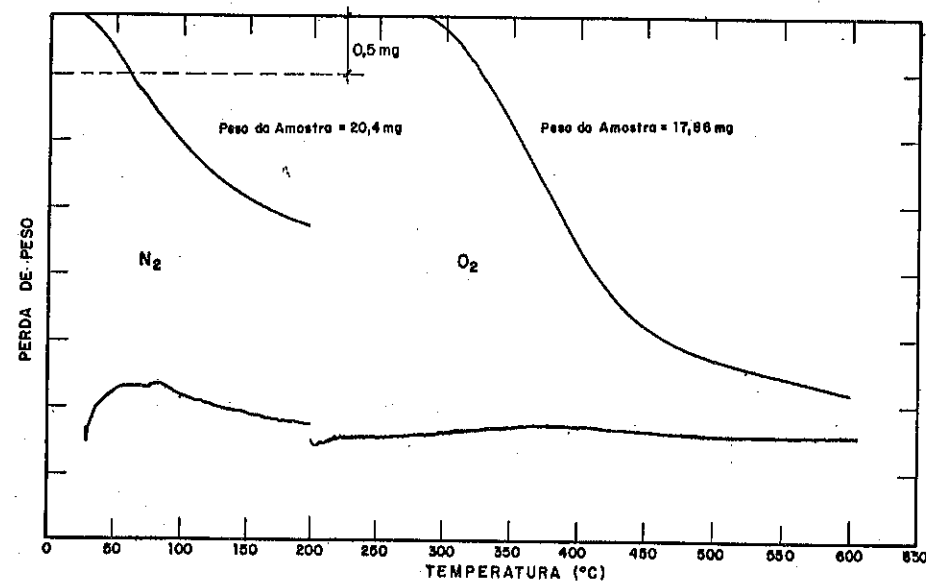


Figura 2 Análise termogravimétrica (TGA) do catalisador NiMo usado.

3.4 Difração de Raio X

Foram obtidos difratogramas de Raio X dos catalisadores virgem e usado, com a finalidade de verificar variações na cristalinidade do suporte Al₂O₃. Observou-se que o suporte é do tipo γ Al₂O₃ pela presença dos picos característicos em $2\theta = 46$ e 67° que foram igualmente encontrados no catalisador usado.

3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Pode-se distinguir partículas de MoS₂, na forma de monofolhetos, dispersos na superfície na faixa de 80-150 Å, no caso do catalisador usado, que aparecem como finas linhas escuras sobre o suporte de γ Al₂O₃ (Figura 3).

Observando-se a Figura 4 percebe-se sobre o catalisador usado a presença de um filme, que seria de carbono, cobrindo a estrutura do catalisador. Observa-se também a presença de carbono amorfo na forma de lamelas em fase inicial de grafitação. Estas lamelas seriam originárias da sobreposição de filmes. O carbono não se encontra uniformemente distribuído na superfície do catalisador. Para o catalisador virgem, observa-se que a Al₂O₃ é do tipo "grão de arroz" e suas partículas apresentam tamanhos na faixa de 1 a 2 Å. Sobre a superfície de Al₂O₃ não se consegue distinguir partículas de Mo, na forma de óxido, mas talvez partículas de Ni no tamanho de 50 Å.

Uma análise de difração de Raio X feita no coque depositado no catalisador, demonstrou que este era amorfo confirmando a observação feita através da microscopia eletrônica. Se algum carbono estivesse na forma gráfica, seria em níveis inferiores aos mínimos detectáveis por difração de Raio X.

3.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X (XPS)

É possível perceber o aparecimento de picos relativos à presença de carbono, cobre e ferro no catalisador usado em comparação com o virgem, conforme a Figura 5. O carbono é evidentemente devido ao coque formado sobre a superfície do catalisador, ao passo que o cobre e o ferro poderiam ser impurezas provenientes da carga que se depositavam sobre o catalisador. Já a presença de prata se deve à forma de preparação de amostra para este tipo de análise.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados da caracterização físico-química do catalisador virgem e usado permitiram concluir que a presença de depósitos de carbono em teor(es) de até 12% não afeta sensivelmente a atividade do cata

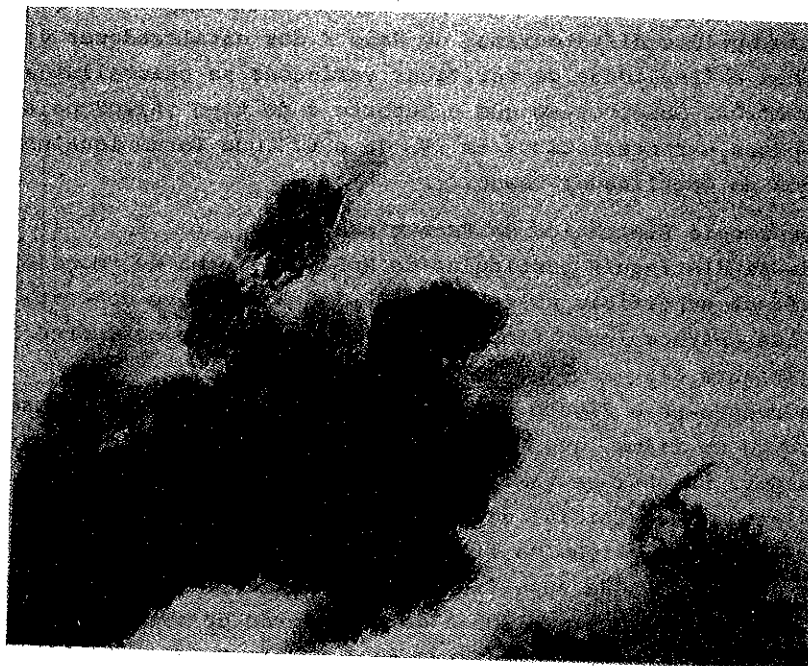


FIG.4 - MET do Catalisador NiMo usado 500.000 X



FIG.3 - MET do Catalisador NiMo usado 500.000 X

lisador na reação de hidrocraqueamento de óleo de xisto já que os rendimentos em diesel não foram alterados para uma mesma condição de operação (3). A presença de metais pesados, contaminantes irreversíveis, praticamente não foi detectada a não ser Cu e Fe em níveis bastante pequenos que não comprometeriam a atividade do catalisador. Tanto o ferro como o cobre seriam provenientes da carga processada já que não foram encontrados no catalisador virgem em quantidades representativas, conforme análise de XPS e de composição química por absorção atômica.

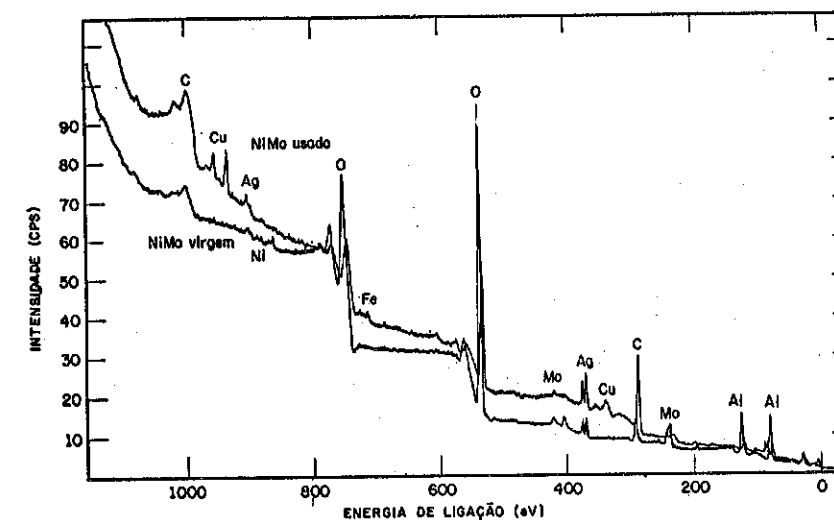


Figura 5 - XPS do catalisador NiMo virgem e usado - composição química.

Além do carbono e metais pesados, encontrou-se sobre o catalisador um percentual baixo de nitrogênio (0,6% peso) que também poderia contribuir para a desativação do catalisador pela sua adsorção nos sítios ácidos. Como não foi detectada nenhuma desativação nas reações de hidrocraqueamento durante o período de uso do catalisador (3), pode-se concluir que teores de nitrogênio, na faixa encontrada, não afetam a atividade do catalisador no processo. O teor elevado de enxofre encontrado no catalisador deveria ser, principalmente, proveniente dos sulfetos a que os óxidos metálicos MoO_3 e NiO foram convertidos pela sulfetação já que foi encontrado pouco enxofre no depósito de coque enquanto que o nitrogênio foi praticamente todo detectado no coque. Com isso poder-se-ia dizer que a desativação do catalisador NiMo neste processo ocorreria principalmente, nas primeiras horas de uso, causada pela formação dos depósitos de carbono.

O teor de carbono de 12% encontrado levou a uma redução (30%) na área específica de 180 para $120\text{m}^2/\text{g}$ e a uma diminuição de quase 50%

no volume de poros sem que se alterasse significativamente a atividade do catalisador no processo de hidrocrackeamento de óleo de xisto, nas reações de craqueamento (rendimento em diesel) e hidrogenação de olefinas e aromáticos. Mas para a reação específica de hidrogenação de naftaleno, a perda de atividade foi de 10% para a hidrogenação do primeiro anel, ao passo que foi muito alta (90%) para a hidrogenação do 2º anel [3]. O fato da perda não significativa da atividade no processo poderia ser explicada considerando que até os níveis de carbono encontrados, a sua deposição bloquearia total ou parcialmente os poros maiores, deixando os poros menores, já existentes ou provenientes do bloqueio parcial dos maiores, livres para as reações de hidrocrackeamento, hidrogenação de aromáticos e olefinas [4]. Já a perda de atividade de hidrogenação de aromáticos com mais de um anel, detectada no caso do naftaleno, não teria sido sentida no processo porque a ocorrência destas reações foi muito baixa [3]. Estes resultados concordam com AMMUS [2] que utiliza catalisadores como comerciais, na forma de pó, para o tratamento de óleos pesados (alto teor de S e metais V e Ni), verificou que reduções de 30-40% na área específica e de 40-50% no volume de poros não alteraram a atividade de HDS.

É possível concluir que os precursores de carbono seriam principalmente compostos de aromáticos pesados que não teriam acesso aos poros menores ao contrário das diolefinas, concordando com o modelo de SANDERS [5] para o coqueamento, a menos da formação de carbono grafitico não observada neste trabalho. E ainda, muito provavelmente, os compostos aromáticos seriam do tipo polinucleares de 3 anéis benzênicos condensados, antracenos e fenantrenos, que foram detectados no produto em maior proporção que na carga [3].

A queima do material depositado no catalisador associada à reoxidação total dos sulfetos metálicos a óxidos foi totalmente conseguida até a temperatura de 450°C em atmosfera de O₂ (TGA), indicando que o catalisador recuperaria sua condição inicial por oxidação até a temperatura máxima de 450°C. Outra conclusão deste fato é que só se teria um tipo de carbono e que este seria grafitico, o que foi confirmado pela microscopia eletrônica e difração de Raio X que mostrou um carbono essencialmente amorfo, contrariando resultados anteriores apresentados por DOORN (6) e SANDERS (5). Poderia-se propor, pela análise de microscopia eletrônica, que os átomos de carbono se ligariam formando filmes que por sua vez formariam lamelas amorfas. Esse carbono estaria mais concentrado na superfície externa do catalisador e bloquearia primeiramente os poros maiores.

5. CONCLUSÕES

- A desativação do catalisador NiMo no processo seria principalmente causada pela deposição de coque na superfície.

- A deposição de coque acontece inicialmente nos poros de maior tamanho, bloqueando-os total ou parcialmente, antes de atingir os poros menores, onde se passam preferencialmente as reações de hidrocrackeamento e hidrogenação.

- O coque depositado no catalisador é composto essencialmente de carbono, principalmente, hidrogênio e de nitrogênio. É amorfo, na forma de lamelas, mas parecendo em fase inicial de grafitação, não está uniformemente distribuído sobre a superfície do catalisador e é totalmente eliminado na presença de ar até a temperatura máxima de 450°C.

- A formação de coque teria os compostos aromáticos de alto peso molecular, contendo ou não N, detectados sobre o catalisador e em grandes quantidades tanto na carga como no produto, como precursores, principalmente os fenantrenos e antracenos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] THAKUR, D.S. and THOMAS, M.G., Applied Catalysis, 15, 197-225 (1985)
- [2] AMMUS, J.M. et alii Ind.Eng.Chem.Res., 26, 1312-1323 (1987)
- [3] SILVA, M.I. Pais, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 1988
- [4] HOWELL, R.L., HUNG, C et alii, Oil & Gas Journal, 29 (1985)
- [5] SANDERS, J.V. et alii, Applied Catalysis, 5, 65-84, (1983)
- [6] DOORN, J. van et alii, Fuel, 65, 1383-1387, (1986)
- [7] RAMASWAMY, V. et alii, Applied Catalysis, 13, 311-319 (1985)
- [8] BOGDANOR, J.M. and RASE, H.F., Ind.Eng.Chem.Produ.Res.Dev.25, 220-230 (1986)
- [9] YOSHIMURA, Y. et alii, Applied Catalysis, 29, 125-140 (1987)
- [10] HISAMITSU, T. et alii, J.of Japan Petroleum Institute, 30, (6) 405-411 (1987)
- [11] ARTEAGA, A. et alii, Applied Catalysis, 26, 227-249 (1986)

ESTUDO DAS REAÇÕES DO TOLUENO E XILENOS
SOBRE MORDENITA NUM REATOR DE PULSOS

. Carlos A. Krahl¹
. José L. F. Monteiro²

RESUMO

O desproporcionamento e a hidrodessalquilação do tolueno e xilenos foram estudados num reator de pulsos instalado no forno de um cromatógrafo. Duas mordenitas foram testadas em amostras de 1, 0,1 e 0,02 g em atmosfera de N₂ e H₂. A conversão total, a relação B/X e a desalquilação foram investigadas em função do volume de aromáticos injetados e da temperatura na faixa de 520-730 K. Em atmosfera de H₂ foi observada ativação com o número de pulsos injetado. A atividade inicial sob H₂ foi menor do que em N₂, mas nesse caso ocorria desativação.

ABSTRACT

The disproportionation and hydrodealkylation of toluene and xylenes were studied in a pulse flow reactor fitted directly into the oven of a chromatograph. Two mordenites were tested, using 1, 0,1 and 0,02 g of catalyst with H₂ and N₂ as carrying gases. In H₂ there was observed an activation of the catalyst with increase of the pulses, although the initial conversion was higher in N₂, but with deactivation. The total conversion, and the dealkylation were studied as a function both of volume of pulse fed to the reactor and of the temperature. A temperature range of 520-730 K was used.

1. INTRODUÇÃO

Desde que KOKES, TOBIN e EMMET (1) (1955) introduziram o reator de pulsos ele tem sido utilizado em diversas configurações. O reator é especialmente adequado para a verificação do comportamento inicial de um catalisador, permitindo o estudo de taxas iniciais, efeitos de envenenamento e desativação. O caráter transiente dos fenômenos envolvidos também permite inferências sobre o mecanismo das reações que ocorrem sobre o catalisador.

AI, ECHIGOYA e OZAKI (2) realizaram o desproporcionamento de aromáticos sobre catalisador de sílica-alumina (16-20 cm³) injetando pulsos de 10⁻⁴ mois de tolueno cada um, num reator com 7 mm de diâmetro. Verifica-

¹ Engenheiro Químico, Técnico da Fundação de Ciência e Tecnologia do RS e Professor do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

² Engenheiro Químico, D.Sc., Professor do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

ram que a conversão em atmosfera de N₂ era intensa nos primeiros pulsos, decaindo rapidamente. Com H₂ a desativação era mais lenta, porém a atividade inicial menor.

As reações principais envolvidas, o desproporcionamento de tolueno (T) e xilenos (X), 2T → B + X e 2X → T + TMB (trimetilbenzenos) são reações de segunda ordem em relação aos reagentes (3). Paralelamente a hidrodessalquilação dos aromáticos, p.ex. T → B + CH₄ e as de ruptura do anel aromático (craqueamento) também ocorrem.

O objetivo deste trabalho foi o estudo dessas reações num reator de pulsos e comparação dos resultados com os obtidos num reator contínuo.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Para simplificar o procedimento experimental o reator microcatalítico foi diretamente inserido no forno de um cromatógrafo CG35 (30 x 30 x 16 cm). O reator, em aço inoxidável, era aquecido com uma resistência elétrica de 60 W e isolado com lã mineral. À sua saída, conectada através de um tubo para resfriamento dos produtos da reação, foi instalada a coluna de análise cromatográfica (Bentona 34 sobre Cromosorb P, $\phi_1 = 2,2$ mm, $\lambda = 11,5$ m).

O cromatógrafo era colocado em operação normal com fluxo de 20-30 mL/min de H₂ ou N₂ e a coluna à 100°C. A temperatura do reator era estabilizada com intervalo de ± 3 K na faixa de 530-730 K. A pressão interna do reator, resultante da perda de carga ao longo da coluna, era medida por um manômetro com a tomada posicionada entre o reator e a coluna.

A maior parte dos testes foi realizada num reator de 8 mm de diâmetro interno, com o termopar inserido no fluxo de gás. Os testes com catalisador em pó foram feitos num reator em "U" com 4 mm de diâmetro.

Perto de 100 testes foram realizados injetando-se 10, 4 e 1 microlitros de aromáticos com uma seringa HAMILTON de 10 μ l no vaporizador mantido a 140°C. Os pulsos de 10 μ l continham em média $8,7 \times 10^{-5}$ mois de tolueno.

Duas mordenitas foram testadas: uma comercial ligada sobre uma matriz de alumina e outra sem ligante, ZEOLON 900H. A granulometria 0,15-0,30 mm foi utilizada com a mordenita comercial. O zeolon 900H foi utilizado em pó, 0,02 g misturados com areia finamente moída para facilitar a manipulação. Testes em branco com a areia não indicaram qualquer atividade catalítica, apenas uma leve desalquilação na temperatura mais elevada.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A figura 1 apresenta a conversão de tolueno ($1 - x_T$) e a relação entre benzeno e xilenos (B/X) observada para as massas de 1, 0,1 e 0,02 g de catalisador em função do total de microlitros alimentados ao reator (tolueno + xilenos).

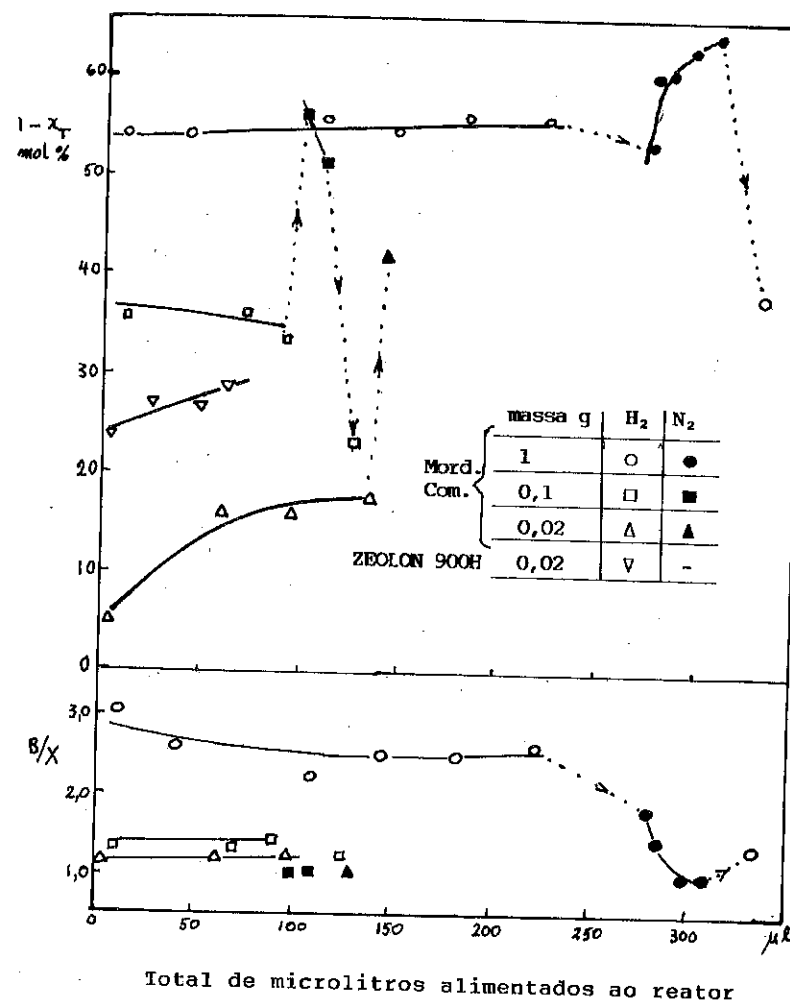


Figura 1 - Atividade da mordenita comercial com três massas (1, 0,1 e 0,02 g) e de ZEOLON 900H (0,02 g), avaliadas pela conversão de tolueno a 686 K.

Os pontos foram obtidos a 686 K injetando 10 μ l (1 e 0,1 g de cat.) e 4 μ l (0,02 g) de tolueno por pulso. O comportamento observado com 10 e 4 μ l foi bastante similar. Diferentes condições de temperatura e volumes injetados foram estabelecidas no reator entre os pontos indicados no gráfico. A vazão do gás de arraste (H₂ ou N₂) foi mantida em aproximadamente 25 ml/min o que estabelecia uma pressão interna no reator em torno de 4,5 bar (H₂) e 6,5 bar (N₂).

Para as massas de 1 e 0,1 g a atividade do catalisador manteve-se aproximadamente constante. Para a massa de 0,02 g de catalisador observou-se um aumento da atividade indicando um período de ativação ligado à passagem de aromáticos sobre o mesmo. A ativação mostrou ser reproduzível em condições similares. É razoável supor que a relação carga de aromáticos/massa de catalisador tenha influência, visto que nas massas maiores nada foi observado e apenas com 0,02 g o fenômeno foi mensurável. GNEP e GUISNEI (4) e GNEP et alli (5) trabalhando com diversas mordenitas num reator contínuo observaram o mesmo efeito. Nenhuma hipótese explicativa do que acontece ao nível dos sítios ativos é aventada.

Formação de Gases

Quanto a relação (B/X) sob atmosfera de H₂ verifica-se que para 1 g fica em torno de 2,5 e para os outros casos em 1,2-1,3 (tabela 1). Para a massa de 0,02 g a relação não se altera durante a ativação indicando não haver alteração relativa das reações desproporcionamento/desalquilação..

Como B/X > 1, pode-se atribuir tal fato as reações de desalquilação em atmosfera de H₂ e supor que grande parte dos gases formados seja metano. Com o método analítico disponível não foi possível efetuar a separação dos gases. Para a massa de 1 g é aparente que essas reações são muito importantes. Efetivamente observa-se que o primeiro pico da análise cromatográfica, correspondente aos gases formados, é grande. Uma avaliação semiquantitativa desses gases, considerando que contém bastante metano, foi efetuada colocando:

$$\% \text{ GAS} = \frac{\text{mois de metano formado}/F}{\text{mois de aromáticos}} \times 100$$

onde, F = 1 (tolueno) e F = 2 (xilenos).

O número de mois de metano foi estimado a partir de padronização externa com metano puro, obtendo-se um fator de resposta para o primeiro pico de R = 67,3 (R = 100 para o benzeno). Dessa maneira foi possível

calcular o % GAS a partir da relação da área do primeiro pico com a soma das áreas dos picos dos aromáticos.

Alternativamente a desalquilação foi calculada através de um balanço de metilas, válido para craqueamento desprezível ou então apenas para a fração não craqueada.

$$(\text{DESALQ}) = 100 - (x_T + 2 x_X + 3 x_{\text{TMB}})/F$$

Tabela 1 - Valores comparativos da desalquilação e % GAS em H₂ e N₂ em função da massa de catalisador a 686 K para a mordenita comercial.

Massa de Catalisador (vol. inj.)	Médias em H ₂			Médias em N ₂		
	B/X	% GAS	(DESALQ) _T	B/X	% GAS	(DESALQ) _T
1 g (10 µl)	2,59	19,1	23,9	1,0	27,4	0,1
0,1 g (10 µl)	1,34	3,6	5,0	1,02	15,8	0
0,02g (4 µl)	1,20	1,3	1,1	1,02	10,3	0,7

Comparando as colunas % GAS e (DESALQ)_T em atmosfera de H₂ verifica-se que a hipótese de que o gás formado é em grande parte metano é aceitável e que a massa de catalisador tem grande influência sobre a reação, o que também é sugerido pela relação B/X. Em outros trabalhos KRAHL e MONTEIRO (6) e PACHECO, SCHMAL e MOLTEIRO (7), trabalhando com o mesmo catalisador em regime contínuo encontraram B/X entre 1,10 e 1,27. O valor de equilíbrio termodinâmico situa-se em 1,37 para a temperatura estudada.

Sob atmosfera de N₂, por outro lado, nota-se um forte desprendimento de gás mas a desalquilação é pequena, mantendo-se B/X ≈ 1. Para a massa de 1 g essa relação só se aproxima de 1,0 após a injeção de alguns pulsos. Pode-se concluir que os gases formados provêm essencialmente do craqueamento e incorporam um percentual muito maior de gases mais pesados que o metano.

Atividade sob Nitrogênio

Como pode ser visto da figura 1, a conversão inicial (1 - x_T) sob N₂ é maior, com qualquer das três massas. A massa de uma grama, cuja ati-

vidade vinha constante sob H₂, parece apresentar uma ativação sob N₂. Vem acompanhada de uma relação B/X superior, na faixa 1,4-1,8 na ausência de H₂, reduzindo-se posteriormente para 1,0.

Uma maior atividade sob N₂ foi também observada por AI et alli (2) em sílica-alumina e por GNEP e GUISNET (4) em mordenita. Estes últimos autores propuseram a formação de um cátion benzílico (R⁺) em sítios fortemente ácidos para explicar o efeito: R + H⁺ ⇌ R⁺ + H₂. Dessa forma o hidrogênio teria um efeito inibidor na formação do intermediário R⁺, reduzindo o desproporcionamento e a coqueificação simultaneamente.

Na análise cromatográfica pode-se observar que os picos dos aromáticos apresentavam grandes caudas ou como no caso do tolueno se apresentava um pico duplo geminado em alguns casos, indicando uma forte adsorção desses compostos no catalisador e uma liberação mais tardia. A presença de N₂ pode tanto influir na adsorção do tolueno como nas condições de formação do complexo ativado que precede a reação de desproporcionamento.

Voltando a trabalhar sob H₂ foi observada uma queda de atividade, bem como uma redução da relação B/X, indicando bloqueio de sítios ativos e perda na capacidade desalquilante.

Injeção de Xilenos

Os resultados obtidos com a injeção de orto, meta e paraxileno separadamente foram bastante próximos, indicando reatividades semelhantes. Daí a tabela 2 apresentar as médias obtidas com os três xilenos.

Tabela 2 - Resultados médios da injeção de orto, meta e paraxileno (10 µl, 686 K, atmosfera H₂) sobre mordenita comercial

Massa de Cat. (g)	x _B	x _T	x _X	x _{TMB}	T/TMB	(DESALQ) _T
1	17,0	41,2	32,3	9,3	4,43	33,2
0,1	3,9	26,9	46,8	22,2	1,21	6,5
0,02	0,5	10,0	81,1	8,2	1,21	1,6

Comparando as tabelas 1 e 2, verifica-se que sob as mesmas condições, a desalquilação de xilenos e tri-metilbenzenos é mais intensa do que a de tolueno. Também as relações T/TMB indicam forte desalquilação quando comparadas com as encontradas por HENRIQUES e MONTEIRO (8), com o mesmo catalisador em reator contínuo, próximas a 1,0.

Variação do Tamanho do Pulso

A tabela 3 apresenta os valores de conversão e a relação B/X para diferentes volumes de tolueno injetado. Para a massa de 1 g, $(1 - x_T)$ e B/X sofrem pequena alteração. Para a massa de 0,02 g nota-se uma variação percentual maior, ainda assim pouco significativa

Tabela 3 - Conversão e B/X para a mordenita comercial em função do volume injetado por pulso a 686 K.

Massa de Catalisador (g)	Volume Injetado					
	10 μl		4 μl		1 μl	
	$1 - x_T$	B/X	$1 - x_T$	B/X	$1 - x_T$	B/X
1	54,4	2,27	56,8	2,50	-	-
0,02	16,2	1,33	17,7	1,21	22,7	1,12

A relação volume injetado/massa de catalisador parece não ter a mesma importância que tem nos reatores contínuos. O caráter transiente dos fenômenos de adsorção e reação envolvidos, demanda uma análise mais acurada e é provavelmente o responsável pelos efeitos observados.

Influência da Temperatura de Reação

As tabelas 4 e 5 mostram o efeito da temperatura na conversão de tolueno, relação B/X e desalquilação para duas amostras de mordenita comercial. A tabela 4 é para a massa de 0,02 g e os resultados apresentados situam-se entre os 66 e 101 μl injetados, portanto na região já ativada. Os pontos experimentais para a massa de 1 g da tabela 5, foram obtidos com o catalisador ainda desativado mas com atividade praticamente constante.

Tabela 4 - Influência da temperatura para a massa de 0,02 g de mordenita comercial em H_2 com pulsos de 4 μl de tolueno.

T (K)	$1 - x_T$	x_B	x_X	B/X	(DESALQ) _T
626	8,8	5,0	3,7	1,35	1,4
657	11,9	6,4	5,4	1,19	1,1
686	14,4	7,8	6,5	1,20	1,4
727	18,5	9,7	7,6	1,27	3,3

Tabela 5 - Influência da temperatura para a massa de 0,02 g de mordenita comercial em H_2 com pulsos de 10 μl de tolueno.

T (K)	$1 - x_T$	x_B	x_X	B/X	(DESALQ) _T
661	53,6	36,0	17,5	1,93	18,6
683	54,0	39,6	14,3	2,76	25,4
727	57,7	47,0	10,4	4,52	36,9

A composição do equilíbrio para a faixa 650-720 K é $B = 31,8$, $T = 41,1$, $X = 21,3$, $\text{TMB} = 3,9$ e $C_9^+ = 0,04$ (10). Uma mistura em equilíbrio sobre o catalisador teria $1 - x_T = 58,9$ e $B/X = 1,37$. Para 0,02 g de catalisador o desproporcionamento encontra-se longe do equilíbrio e como a massa é pequena a desalquilação pouco atuou, resultando $B/X \sim 1,2 - 1,3$, próximo ao equilíbrio. Essas condições são propícias para verificar a influência da temperatura, sobre o desproporcionamento. Por outro lado, para a massa de 1 g, o desproporcionamento praticamente atingiu o equilíbrio devido ao grande número de sítios disponíveis para a reação. Nessas condições a reação que segue atuando é a desalquilação, que é irreversível, permitindo verificar melhor a sua variação com a temperatura.

A reação de desproporcionamento de tolueno, estudada sobre o mesmo catalisador (6), revelou uma energia de ativação de 117,2 kJ/mol. No entanto, para uma variação de mais de 100 K, observou-se um aumento na conversão de 8,8% para 18,5%, o que indica uma dependência pouco acentuada de temperatura. A desalquilação, com energia de ativação da ordem de

200 kJ/mol (9), apresentou uma variação mais significativa com a temperatura, porém ainda pequena.

Fenômenos difusivos externos à partícula e internos, nos macroporos do catalisador foram descartados por um teste com catalisador em pó, obtendo-se resultados similares aos apresentados.

Esse comportamento sugere que o caráter transiente da adsorção e reação dos aromáticos sobre o catalisador é decisivo nas conversões observadas. A difusão dos aromáticos no interior dos microcanais do catalisador pode ser decisiva para a compreensão dos fenômenos observados.

Comparação das Mordenitas

As duas mordenitas foram testadas usando 0,02 g de catalisador e ambas apresentaram período de ativação, que no caso da ZEOLON 900H é mais lento, provavelmente devido à maior quantidade de elemento ativo. A relação Si/Al normal para a mordenita é da ordem de 5,0. Para a mordenita comercial está em Si/Al = 0,62, mostrando grande presença de Al₂O₃, como ligante, o que explica a menor atividade.

4. CONCLUSÕES

A aparelhagem experimental mostrou ser de fácil manuseio e apresentou um bom desempenho, permitindo obter um grande número de dados em relativamente pouco tempo. Foi possível estudar o comportamento do catalisador, bem no início da sua atividade, tendo se revelado a existência de um período de ativação, não identificado nos trabalhos com reatores contínuos. Nesse caso parece haver uma influência decisiva da passagem dos aromáticos sobre o catalisador.

A atividade maior das mordenitas sob nitrogênio, mencionada em diversos trabalhos da literatura, foi plenamente confirmada, mas nenhuma conclusão pode ser obtida. A dependência da conversão com a temperatura e com o tamanho do pulso, indicam que a difusão nos microporos, a adsorção e a reação, todos de caráter transiente, são importantes e sugerem uma abordagem através de modelo matemático para uma melhor compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENIEC, pela possibilidade da realização deste trabalho nos seus laboratórios, bem como aos Gerentes e Técnicos pelo apoio e auxílio técnico recebidos.

NOMENCLATURA

B, T, X, TMB - benzeno, tolueno, xilenos e trimetilbenzenos respect.

x_i (i = B, T, X, TMB) - fração molar de i.

B/X - relação molar benzeno/xilenos.

% GAS - relação percentual molar dos gases formados na reação, em relação aos aromáticos, quando considerados apenas como metano.

F - fator função de número de metilas ligadas ao núcleo benzênico (= 1 para o tolueno e = 2 para os xilenos).

R - fator de resposta cromatográfica em base molar.

(DESAIQ)_i (i = T ou X) - percentual molar de desalquilação de T ou X, considerado craqueamento desprezível.

(1 - x_i) (i = T ou X) - conversão dos aromáticos não craqueados.

BIBLIOGRAFIA

- (1) KOKES, R.J., TOBIN, H.; EMMET, P.H. - "New Microcatalytic - Chromatographic Technique for Studying Catalytic Reactions". *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5860-22, 1955.
- (2) AI, MAMORU; ECHIGOYA, EISURO; OZAKI, AISUMO - "Studies on desproportionation of Toluene and of Xylene over Silica-Alumina Catalysts by means of the Pulse Flow Technique". *Bull. Japan Petrol. Inst.* **7**, 46-51, 1965.
- (3) KRAHL, C.A., HENRIQUES, C.A., MONTEIRO, J.L. - "Desproporcionamento de Aromáticos sobre Mordenita: Estudo Cinético e Seletividade"., *XI Simpósio Iberoamericano de Catalisa.* ACTAS 1117-1122, 1988.
- (4) GNEP, N.S. & GUINNET, M. Toluene Disproportionation over Mordenites - Kinetic Study. *Applied Catalysis*, Belgium, **1**: 329-342, 1981.
- (5) GNEP, N.S. et alii. Toluene Disproportionation and Coke Formation on Mordenites. Effect of Catalyst Modifications and of Operating Conditions. *Catalyst Deactivation*, 1980.
- (6) KRAHL, C.A. e MONTEIRO, J.L. - "Cinética do Desproporcionamento de Tolueno sobre Mordenita" - *4º Seminário Brasileiro de Catalisa.* 131-142, 1987.
- (7) PACHECO, J. G.; SCHMAL, M. & MONTEIRO, J.L. - "Estudo do Desproporcionamento de Tolueno sobre Mordenita Comercial - *4º Seminário Brasileiro de Catalisa.* 119 - 130, 1987.
- (8) HENRIQUES, C.A. & MONTEIRO, J.L. - "Estudo do Desproporcionamento de Xilenos sobre Mordenita. *4º Seminário Brasileiro de Catalisa.* 131-142, 1987.
- (9) SILSBY, R.I. & SAWYER, E.W. - *J. Appl. Chem.*, **6**, 347, 1956.
- (10) HASTINGS, S.H. and NICHOLSON, D.E. - "Thermodynamic equilibria among benzene and methylbenzenes from spectroscopic data", *J. Chem. Eng. Data*, **6** (11), 1-4 (1961).

EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO DE CATALISADORES
DE PALÁDIO SOBRE A HIDROGENAÇÃO SELETIVA

. Ary S. Maia ¹
. Martin Schmal ²
. Roger Frety ³

RESUMO

Avaliou-se a influência da temperatura de redução para um catalisador 2% em peso Pd/Nb₂O₅, através da variação da atividade e seletividade de reação de hidrogenação seletiva do 1,3-butadieno, além da variação na área metálica determinada por titulação O₂-H₂. Testes realizados com a reação de hidrogenação de 1-buteno estão em concordância com um estado de SMSI para este catalisador quando da elevação da temperatura de redução. Os resultados da reação com o 1,3-butadieno levam a concluir por uma sensibilidade à estrutura para esta reação.

ABSTRACT

The influence of reduction temperature for a 2 wt% Pd/Nb₂O₅ was evaluated from activity and selectivity in the hydrogenation of 1,3-butadiene and surface area through O₂-H₂ titration. Measurements results of 1-butene hydrogenation confirm the formation of SMSI state, when the reduction temperature was increased. The results of the hydrogenation of 1,3-butadiene denotes the possibility of structure sensitivity for this reaction.

1. INTRODUÇÃO

Desde que TAUSTER et alii (1,2) descreveram a interação metal-suporte forte (SMSI), diversos autores vêm dedicando um real interesse a este tipo de interação. As principais características da SMSI residem na perda da capacidade de adsorção de H₂ ou CO, quando metais do Grupo VIII, suportados em determinados óxidos metálicos, são reduzidos a temperaturas superiores a 300°C.

Como consequência da perda da capacidade de adsorção de H₂, vários autores observaram variações nas propriedades catalíticas, tais como diminuição da atividade e variações de seletividade, conforme observado por

¹ Engº Químico, M.Sc., atualmente cursando doutorado na COPPE/UFRJ, Brasil

² Engº Químico, Dr. Ing., Professor Titular E-7-UFRJ, COPPE-UFRJ, Brasil

³ Químico, Docteur d'Etat, IRC-CNRS, França

STADLER et alii (3), RESASCO e HALLER (4) e MAIA et alii (5). Apesar disto, para algumas reações observa-se um aumento da atividade, mesmo com o catalisador em um possível estado de SMSI, como foi reportado para as reações de hidrogenação de CO por VANNICE et alii (6,7,8,9), hidrogenação de acetona, SEN e VANNICE (10) e hidrogenação de crotonaldeído, VANNICE e SEN (11).

Muito embora diversos trabalhos tenham sido desenvolvidos no que se refere ao estudo da SMSI, pouca atenção foi dispendida com o Nb₂O₅, apesar dele ser um suporte capaz de produzir grande interação. Um dos primeiros autores a estudar a SMSI com o pentóxido de nióbio foi KUNIMORI et alii (12) que ao compararem o estado de SMSI em catalisadores de Rh e Pd suportados em Nb₂O₅ e TiO₂, observaram que estes suportes apresentavam um comportamento diferente.

Em função do exposto, a influência da temperatura de redução sobre catalisadores de paládio, foi avaliada usando-se o sistema Pd/Nb₂O₅ e as reações de hidrogenação do 1-buteno e 1,3-butadieno através dos valores de atividade e seletividade.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

O Nb₂O₅ foi obtido a partir da calcinação a 500°C de uma amostra de ácido nióbio (CBMM Internacional Ltda - AD376, 82 m²g⁻¹). A preparação do catalisador seguiu metodologia apresentada por MAIA et alii (5) gerando um catalisador 2,3% em peso de Pd.

Após a impregnação, os catalisadores eram secos a 110°C por 20 horas e guardados em atmosfera de N₂.

A ativação era realizada "in situ" quando dos testes catalíticos e da caracterização, com os catalisadores não calcinados. As temperaturas de redução variaram entre 300°C e 500°C (5). Para a caracterização por titulação O₂-H₂, realizada pelo método da adsorção frontal (13), utilizou-se apenas uma amostra que foi, primeiramente, ativada a 500°C, e depois a 300°C, após uma calcinação a baixa temperatura, para evitar variação do tamanho de partícula.

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator de vidro pyrex em "U", com leito fixo. A análise cromatográfica foi feita com um cromatógrafo de fase gasosa, com detetor IC (VARIAN- Modelo 2440) acoplado em linha. Para ambas as reações estudadas trabalhou-se com uma massa de catalisador de 10 mg diluída em 300 mg de suporte, pressão atmosférica, mistura reacional diluída com N₂ na proporção 20:20:80 (1,3-butadieno:hidrogênio:nitrogênio), gerando uma velocidade espacial mássi-

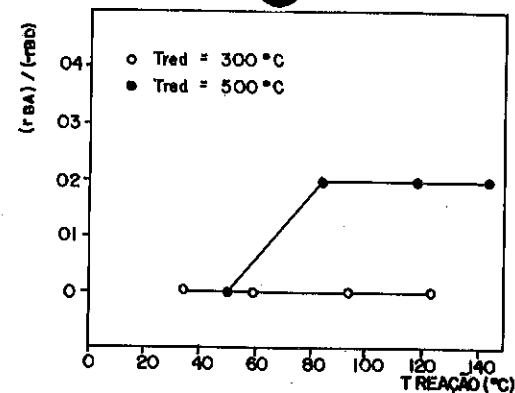


FIGURA 1 - VARIACÃO DAS CURVAS DE $(r_{BA}) / (r_{BD})$ vs. T REACÃO COM A TEMPERATURA DE REDUÇÃO.

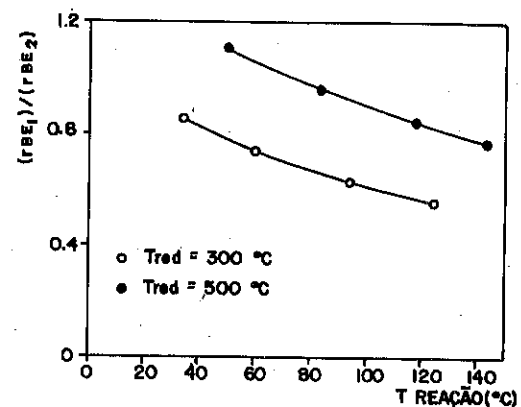


FIGURA 2 - VARIACÃO DAS CURVAS DE $(r_{BE1}) / (r_{BE2})$ vs. T REACÃO COM A TEMPERATURA DE REDUÇÃO.

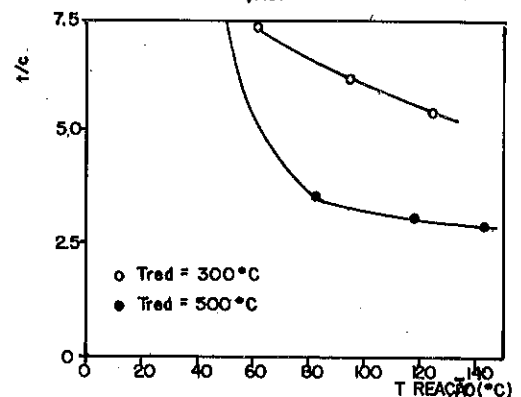


FIGURA 3 - VARIACÃO DAS CURVAS DE t/c vs. T REACÃO COM A TEMPERATURA DE REDUÇÃO.

Por outro lado, analisando-se as taxas, observou-se que o aumento da temperatura de redução não promoveu uma queda nas curvas de conversão e taxa de consumo de 1,3-butadieno, como foi observado anteriormente para a hidrogenação do 1-buteno, mas sim provocou uma elevação para estes três parâmetros. Esta afirmação fica evidenciada pela Figura 4, onde são apresentadas as curvas de $\ln(TON)$ vs. Treação para as duas temperaturas de redução usadas.

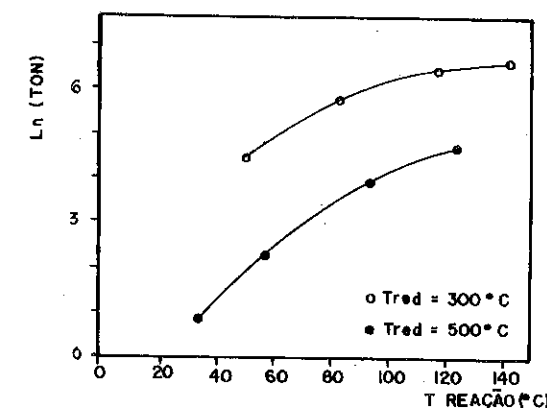


FIGURA 4 - VARIACÃO DAS CURVAS DE $\ln(TON)$ vs. T REACÃO COM A TEMPERATURA DE REDUÇÃO.

Este tipo de resultado, como exposto anteriormente, já foi encontrado por diversos autores, para outras reações de hidrogenação (6,7,8,9,10,11).

A primeira observação é que os resultados mostram sensibilidade à estrutura para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, sendo assim diferente da reação de hidrogenação do 1-buteno que mostrou-se insensível à estrutura.

Além disso, conforme proposto por RESASCO e HALLER (4), a formação de um estado de SMSI para um catalisador utilizado numa reação sensível à estrutura, promoveria uma queda nos valores de taxa muito mais acentuada do que para uma reação insensível à estrutura. Sendo assim, seria de se esperar o mesmo para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno.

Desta forma, a explicação para o comportamento apresentado, talvez resida em uma analogia com os resultados encontrados por VANNICE e SEN (11), onde foi estudada a reação de hidrogenação de um composto bifuncional (crotonaldeído) em presença de um catalisador Pt/TiO₂ submetido a HTR (High Temperature Reduction) e conseqüentemente a um estado de SMSI.

Segundo estes autores, apoiados em trabalhos anteriores (10), o grupo funcional carbonila seria preferencialmente hidrogenado por catalisadores que apresentassem interação metal-suporte forte. Isto seria facilitado por estar a ligação dupla da carbonila em conjugação com a dupla do radical, para o crotonaldeído. Analisando-se os resultados, pode-se considerar que o 1,3-butadieno tivesse uma característica semelhante a uma molécula bifuncional frente a um catalisador em estado de SMSI, como conseqüência da diferença de reatividade de ambas as duplas. Além disto, estas duplas também estariam conjugadas como no exemplo apresentado anteriormente.

4. CONCLUSÕES

Em função da proporcionalidade entre a queda da razão H/M e dos valores de taxa e "turnover" para a hidrogenação do 1-buteno, pode-se concluir pela insensibilidade à estrutura para esta reação. Ficou evidente, também, que o aumento da temperatura de redução promoveu o aparecimento de um estado de interação metal-suporte forte. Esta conclusão é apoiada na queda da razão H/M, na análise da atividade e da seletividade da reação do 1-buteno e na análise da seletividade da reação do 1,3-butadieno. O aparecimento da SMSI promoveu para a segunda reação uma mudança de mecanismo, caracterizada pelas variações de seletividade e da energia de ativação. Conclui-se, ainda, que a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno seria sensível à estrutura, em função das variações apresentadas pelo seu número de "turnover".

AGRADECIMENTOS

A. MAIA agradece à NITROCARBONO S.A. e à CAPES pelo auxílio financeiro.

R. FRETZ agradece ao CNRS pela permanência de um ano no Brasil.

Este trabalho foi apoiado pelo PRONAC (Programa Nacional de Catalise - FINEP).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- (1) TAUSTER, S.J. et alii. "Strong Metal-Support Interaction. Group 8 Noble Metals Supports on TiO₂". J. Am. Chemical Society, 100:1, p. 170, 1978.
- (2) TAUSTER, S.J. e FUNG, S.C. "Strong Metal-Support Interactions: Occurrence among the Binary Oxides of Groups IIA-VB". J. of Catalysis, 55, p. 291, 1978.

- (3) STADLER, K.H. et alii, "Selective Alkadiene Hydrogenation over Titania-Supported Palladium". In: 8th. International Congress on Catalysis, Berlin, Anais, 1984.
- (4) RESASCO, D.E. e HALLER, G.L., "A Model of Metal-Oxide Support Interaction for Rh on TiO₂". J. of Catalysis, 82, p. 279, 1983.
- (5) MAIA, A.S. et alii, Efeito da Temperatura de Redução do Pd/Nb₂O₅ sobre a Hidrogenação Seletiva. In XI Simpósio Iberoamericano de Catalysis, Guanajuato, Anais, 1988, vol. I, p. 99.
- (6) VANNICE, M.A. et alii, "The Effect of SMSI Behavior on CO Adsorption and Hydrogenation on Pd Catalysts. II - Kinetic Behavior in the Methanation Reaction", J. of Catalysis, 71, p. 167, 1981.
- (7) VANNICE, M.A. e GARTEN, R.L., "Metal-Support Effects on the Activity and Selectivity of Ni Catalysts in CO/H₂ Synthesis Reaction", J. of Catalysis, 56, p. 236, 1979.
- (8) VANNICE, M.A. e TWU, C.C., "SMSI Effects on CO Adsorption and Hydrogenation on Pt Catalysts. Part II - Influence of Support and Crystallite Size on the Kinetics of Methanation", J. of Catalysis, 82, p. 213, 1983.
- (9) VANNICE, M.A., "Titania-Supported Metals as CO Hydrogenation Catalysts", J. of Catalysis, 74, p. 199, 1982.
- (10) SEN, B. e VANNICE, M.A., "Metal-Support Effects on Acetone Hydrogenation over Platinum Catalysts", J. of Catalysis, 113, p. 52, 1988.
- (11) VANNICE, M.A. e SEN, B., "Metal-Support Effects on the Intramolecular Selectivity of Crotonaldehyde Hydrogenation over Platinum", J. of Catalysis, 115, p. 65, 1989.
- (12) KUNIMORI, K. et alii, "Strong Metal-Support Interactions in Nb₂O₅-Supported and TiO₂-Supported Metal Catalysts: Their Effects on CO Hydrogenation". In: 8th. International Congress on Catalysis, Berlin, Anais, 1984.
- (13) MAIA, A.S., Efeitos dos Suportes sobre o Catalisador de Paládio, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1988.
- (14) BELLOT, F.N. et alii, Caracterização de Catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd-Cu/Nb₂O₅ usando TPR e TPO. In: V Seminário Brasileiro de Catalise, São Paulo, Anais, 1989.

- (15) PHILLIPSON, J.J. et alii, "The Hydrogenation of Aldakienes. Part III", *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1351, 1969.
- (16) WINTERBOTTOM, J.M., "Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation", *Catalysis and Chemical Process*, Pearce and Patterson, John Wiley and Sons, 1981.
- (17) OKAMOTO, V. et alii, "Surface Activity and Selectivity of Nickel Catalysts in Hydrogenation Reactions. IV - Electronic Effects on the Selectivity in the Hydrogenation of 1,3-Butadiene", *J. of Catalysis*, 74, p. 173, 1982.

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Pd/Nb₂O₅ e Pd-Cu/Nb₂O₅ USANDO TPR e TPO

. Fabio Bellot Noronha¹
 . Roger Frety²
 . Martin Schmal³

RESUMO

Foi utilizada a técnica de TPR e TPO para caracterização dos catalisadores Pd, Cu, Pd-Cu suportados sobre SiO₂ e Nb₂O₅. Estas técnicas confirmaram a existência da interação metal-metal, pelos perfis de redução diferentes dos catalisadores bimetalicos em relação aos monometálicos. Também possibilitaram verificar a existência da interação metal-suporte nos catalisadores suportados em nióbio reduzidos à 500°C, bem como a sua destruição nos catalisadores bimetalicos com maiores teores de cobre.

ABSTRACT

TPR e TPO have been used for characterization of Pd, Cu, Pd-Cu catalysts supported on SiO₂ e Nb₂O₅. Results confirmed the existence of metal-metal interaction, from different reduction profiles of the bimetallic catalysts compared to Pd and Cu supported catalysts. We have observed from TPR and TPO measurements the existence of strong metal-support interaction (SMSI) by supported Nb₂O₅ catalysts reduced at 500°C, as well as that it can be destroyed due to bimetallic catalysts with high copper contents.

1. INTRODUÇÃO

No últimos anos houve um aumento do interesse no estudo das interações metal-metal (formação de ligas) e metal-suporte (do tipo SMSI).

Foi verificado que a adição de um segundo componente metálico provoca profundas alterações nas propriedades catalíticas e de adsorção do catalisador. A formação de ligas entre um metal do grupo VIII e do grupo IB, levava à uma diminuição da atividade catalítica para reações de hidrogenólise de hidrocarbonetos, simultaneamente a um aumento da seletividade de reações de isomerização (1). Isto foi constatado por Ponc (2) em catalisadores de Ni-Cu nas reações do metilciclopentano.

Da mesma forma foram bastante estudadas as ligas Pd-Ag e Pd-Au para uma série de reações, verificando-se novamente alterações na seletividade destas reações.

¹ Engenheiro Químico, atualmente em mestrado na COPPE/UFRJ.

² Químico, Dr. d'État, Inst. Rech. Catalyse, CNRS, Villeurbanne, França.

³ Engenheiro Químico, Dr. Ing., Professor Titular, EQ/COPPE/UFRJ.

A formação das ligas Pd-Ag e Pd-Au também produz mudanças na força da ligação de moléculas como CO, como verificado, em uma série de trabalhos (4,5).

Mas apesar de existirem diversos estudos sobre bimetálicos contendo Cu ou Pd, pouco se conhece sobre os bimetálicos Pd-Cu. Ponce tentou determinar o papel do Cu em ligas com diversos metais, dentre os quais o Pd, utilizando como teste catalítico, a reação de hidrogenólise do pentano. Entretanto, ao contrário do comportamento observado para ligas entre metais do Grupo VIII e do Grupo IB, em maiores concentrações de Cu houve um aumento da atividade desta reação, o que explicou através da presença de "ensembles mistos".

Quanto a interação metal-suporte, existem muitos artigos tratando do comportamento do Pd sobre suportes redutíveis. Segundo Chang, a redução de um catalisador Pd/TiO₂ à temperatura de 400°C, apresentaria um estado de interação metal-suporte forte (SMSI), caracterizado pela queda da capacidade de adsorção de H₂ e CO.

O objetivo do presente trabalho é estudar as mudanças no comportamento do Pd com a variação dos teores de Cu, e como este bimetálico seria afetado por um suporte no qual haja SMSI, utilizando a técnica de TPR e TPO.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Preparo do catalisador

Foram preparados catalisadores bimetálicos Pd-Cu, com diferentes teores de cobre, suportados sobre Nb₂O₅ e SiO₂. Os valores nominais dos teores de Pd e Cu são dados na Tabela 1.

O pentóxido de nióbio (pó, área específica: 33,73 m²/g; volume total de poros: 0,45 cm³/g) foi calcinado à 500°C por 18h em mufla.

A sílica aerosil 200 (pó, área específica: 156,51 m²/g; não porosa) não sofreu nenhum pré-tratamento.

O suporte foi co-impregnado a seco com uma solução de PdCl₂, CuCl₂ e HCl. Após a impregnação procedia-se à secagem em estufa à 120°C durante a noite, seguida da calcinação à 400°C por 2h na mufla.

Tabela 1

CATALISADOR	Pd (% PESO)	Cu (% PESO)	RAZÃO ATÔMICA Pd/Cu	SUPORTE
1	2	-	-	SiO ₂
2	2	1,194	1/1	SiO ₂
3	-	1,194	-	SiO ₂
4	2	-	-	Nb ₂ O ₅
5	2	0,199	6/1	Nb ₂ O ₅
6	2	1,194	1/1	Nb ₂ O ₅
7	2	7,165	1/6	Nb ₂ O ₅
8	-	5,000	-	Nb ₂ O ₅

2.2 - Caracterização

2.2.1 - Redução à temperatura programada (TPR) e Oxidação à temperatura programada (TPO)

A técnica de TPR já foi bastante descrita previamente (6). Foi utilizado como gás redutor, uma mistura de 1,5% Vol.H₂ em Ar, purificada pela passagem através de um catalisador Pd/C, para remoção de traços de oxigênio, e sobre uma peneira molecular. A mistura, numa vazão de aproximadamente 30 cm³/min., passava através de um reator aquecido à uma taxa de 10°C/min. por um programador linear de temperatura. A massa de catalisador utilizada dependia do teor metálico empregado, procurando ter sempre 10 mg da fase ativa (paládio e cobre). Foram usados basicamente duas temperaturas de redução: 300°C e 500°C.

O método do TPO é semelhante ao TPR, sendo agora usada uma mistura de He/O₂, sem nenhuma purificação adicional.

3. RESULTADOS

3.1 - TPR e TPO

Os perfis de consumo de hidrogênio nos catalisadores suportados sobre SiO₂ e Nb₂O₅ podem ser observados respectivamente nas Figuras 1 e 2.

Na Figura 1 observamos no catalisador Pd/SiO₂ a redução do paládio à temperatura ambiente, bem como em temperaturas maiores, existindo também um pico negativo que termina em torno de 70°C, que tanto poderia corresponder

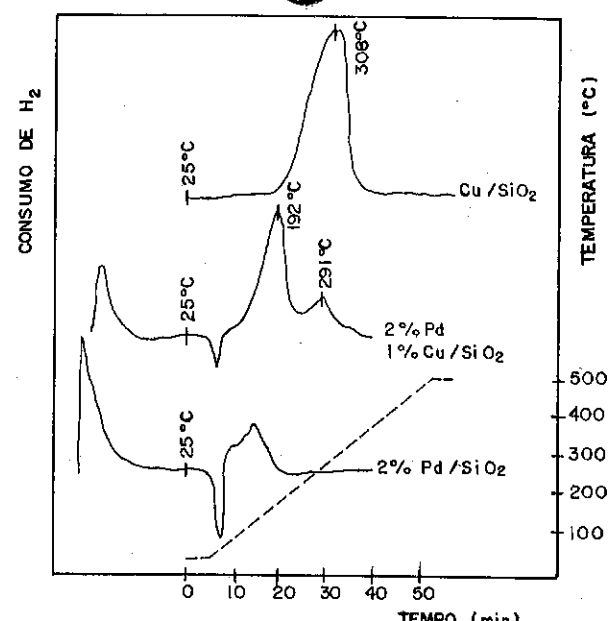


FIGURA 1 - ESPECTROS DE TPR PARA CATALISADORES DE Pd-Cu SUPOSTADOS SOBRE SiO_2 . A LINHA TRACEJADA INDICA O PERFIL DE TEMPERATURA

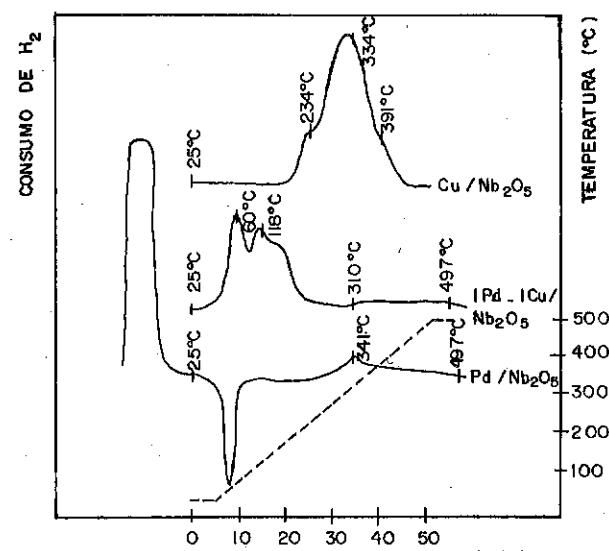


FIGURA 2 - ESPECTROS DE TPR PARA CATALISADORES DE Pd-Cu SUPOSTADOS SOBRE Nb_2O_5 . A LINHA TRACEJADA INDICA O PERFIL DE TEMPERATURA

à dessorção de algum hidrogênio adsorvido no paládio já reduzido, ou a eliminação de hidretos que tenham sido formados.

O perfil de redução do catalisador Cu/SiO_2 também pode ser observado nesta figura, onde temos um pico com máximo de redução a 308°C , não se observando nenhum consumo a temperatura ambiente.

Já no catalisador bimetálico $1\text{Pd}-1\text{Cu}$, verificamos um consumo de hidrogênio na temperatura ambiente correspondente ao paládio puro e a uma maior temperatura de redução devido ao Cu. Há ainda o aparecimento de um terceiro pico, com a diminuição simultânea dos outros dois além da dessorção de hidrogênio.

Na Figura 2 temos os perfis de TPR dos catalisadores suportados em nióbio, onde notamos que o catalisador de Pd apresenta uma redução completa a temperatura ambiente, existindo também um pico negativo como observado para o catalisador Pd/SiO_2 . Outro fato interessante pode ser constatado neste catalisador, onde, para temperaturas de redução elevadas, notamos um pico de consumo de hidrogênio, como também foi verificada por Maia (7) para um catalisador semelhante (2% Pd suportado em Nb_2O_5).

Já o catalisador de $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$ é reduzido apenas em temperaturas mais altas, não apresentando nenhuma redução a temperatura ambiente (8).

Também na Figura 2 podemos observar que a medida que aumentamos o teor de cobre, há um deslocamento dos picos no sentido de um catalisador contendo Cu puro sobre nióbio. Assim no catalisador $1\text{Pd}.1\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$, não observamos nenhuma redução a temperatura ambiente, nem formação de hidreto. Temos a presença de dois picos de redução (60°C e 113°C) e um pequeno consumo de hidrogênio a maiores temperaturas de redução.

Nas Figuras 3 e 4 temos os perfis de TPR correspondentes às seqüências de redução e oxidação.

Independente do suporte, observamos que após a oxidação durante a nova redução, temos um perfil bem mais uniforme, mostrando outra evidência da formação da liga entre os dois componentes metálicos (9).

No catalisador $1\text{Pd}.1\text{Cu}$ sobre sílica, verificamos uma diminuição do consumo de hidrogênio a temperatura ambiente e praticamente o desaparecimento do pico correspondente ao Cu, que no primeiro TPR tinha um máximo de redução em torno de 288°C . Agora, neste segundo TPR, nesta temperatura praticamente não há mais redução. Em contrapartida, temos um aumento do terceiro pico, significando que uma maior parcela do Pd e Cu estariam sendo reduzidos simultaneamente.

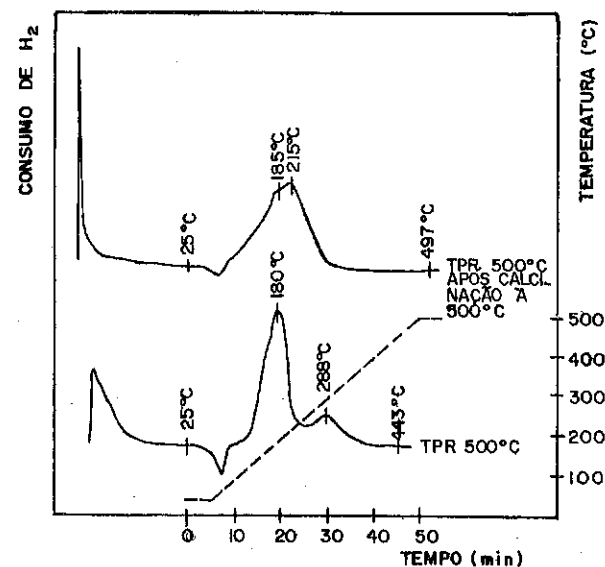


FIGURA 3 - ESPECTROS DE TPR DO CATALISADOR 1Pd/1Cu SUPORTADOS SOBRE SiO₂

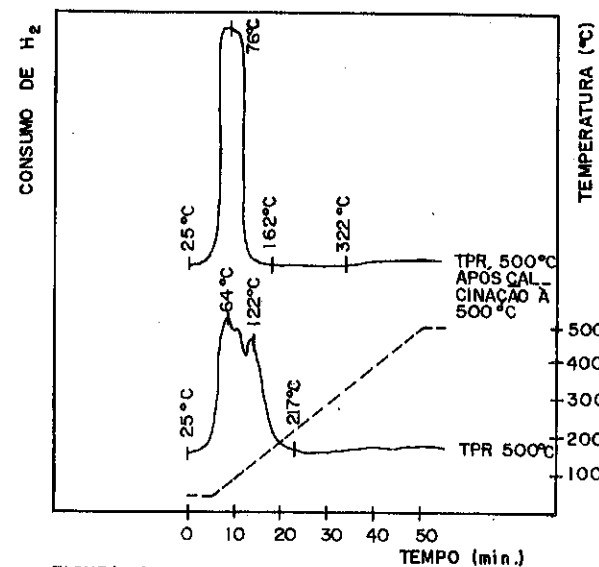


FIGURA 4 - ESPECTROS DE TPR DO CATALISADOR 1Pd/1Cu SUPORTADOS SOBRE Nb₂O₅

Da mesma forma no catalisador suportado em nióbio, enquanto na primeira redução temos dois picos correspondentes à redução do Pd e Cu, já com alguma interação entre eles, no segundo TPR temos um único pico, onde teríamos uma maior associação entre os dois metais.

4. DISCUSSÃO

4.1 - TPR e TPO

- Interação metal-metal

A utilização da técnica de TPR visa determinar como os dois componentes metálicos estão associados entre si no catalisador, ou seja, se há formação de ligas. Portanto, caso os dois metais estivessem presentes no catalisador como partículas separadas de Pd e Cu, teríamos um perfil que seria uma combinação linear dos perfis dos dois metais isoladamente (10). Mas pelas Figuras 1 e 2, verificamos que há alguma interação entre o paládio e cobre.

Na Figura 1, onde temos os catalisadores suportados sobre SiO₂, comparando os catalisadores de Pd e Cu com o bimetálico 1Pd.1Cu, observamos a presença de um terceiro entre os picos de redução correspondentes ao Pd na temperatura ambiente e ao cobre com máximo de redução em torno de 290°C. Este provavelmente corresponderia à redução do Pd e Cu que estivessem de alguma forma interagindo entre si, originando um pico de redução com máximo de temperatura em 190°C. É importante observar que no catalisador 1Pd.1Cu, as áreas correspondentes à redução do Pd e Cu isolados são menores, confirmando o fato de que uma certa quantidade de paládio e cobre estariam agora interagindo.

Da mesma forma podemos verificar este comportamento para os catalisadores suportados em Nb₂O₅. Já agora nos catalisadores bimetálicos, não observamos nenhuma redução à temperatura ambiente e à temperaturas mais altas, correspondentes respectivamente ao Pd e Cu isolados. Então nos catalisadores em Nb₂O₅, podemos admitir que praticamente todo o Pd e Cu estariam interagindo, resultando numa redução simultânea de ambos os metais.

Portanto, independente do suporte, verificamos que nos catalisadores bimetálicos a presença do Cu dificulta a redução do Pd, mas ao mesmo tempo o Pd reduzido facilita a redução do Cu, de forma que teríamos agora dois picos, um correspondente ao Pd, cuja redução ocorreu em temperaturas mais altas que do Pd isolado, e um segundo pico relativo à redução do cobre em temperaturas mais baixas.

Assim, isto nos leva a admitir conforme trabalhos já realizados (11)

a possibilidade de formação de um bimetálico, onde teríamos uma interação entre os dois componentes metálicos, que justificasse os perfis de redução tão diferentes dos perfis de cada um isoladamente.

- Efeito da recalcação na formação do bimetálico

A formação dos bimetálicos pode ser confirmada pela seqüência experimental de uma redução à 500°C, seguido de uma oxidação e uma nova redução a 500°C. Após a oxidação e segunda redução, não verificamos mais dois picos separados correspondentes à redução simultânea do Pd e Cu como nos bimetálicos suportados em nióbio, mas obtivemos apenas um único pico, indicando que agora há um maior contato entre os metais, ou seja, houve a formação de uma liga bem mais homogênea. Assim no catalisador 1Pd.1Cu sobre SiO₂, após a nova redução, temos um pico à temperatura ambiente bem menor e um pico correspondente ao cobre isolado pouco visível, indicando que houve uma maior parcela do Pd e do Cu que estariam agora interagindo, originando assim um terceiro pico de redução bem maior.

- Estado de SMSI

Observando-se na Figura 1 os perfis de redução dos catalisadores suportados sobre SiO₂, não constatamos nenhum consumo de hidrogênio à temperaturas altas, comprovando dados da literatura (12), onde não são observados efeitos de SMSI.

Mas a redução à temperaturas altas de um metal sobre suportes redutíveis como o Nb₂O₅, poderia levar a um estado de interação metal-suporte onde teríamos um consumo de hidrogênio pelo suporte à temperaturas de redução elevadas. Isto foi observado por Chang et alii (12) em catalisadores de Pd/TiO₂ reduzidos à 400°C e por Maia (7) em catalisadores de Pd/Nb₂O₅ reduzidos a 500°C. Isto é confirmado na Figura 2, com o catalisador Pd/Nb₂O₅, verificando-se um elevado consumo de H₂ em temperaturas de redução mais altas.

Entretanto, no catalisador 1Pd.1Cu verificamos que este consumo é bem menor. Podemos concluir que, a medida que o teor de Cu aumenta, há uma diminuição da interação metal-suporte com conseqüente redução da área do pico à temperatura alta. Portanto, a formação das ligas estaria levando à destruição do estado de interação metal-suporte.

- Formação de hidreto de paládio

Nos catalisadores de paládio suportados sobre SiO₂ e Nb₂O₅, observamos a presença de um pico negativo, ao qual atribui-se a dessorção de algum hidrogênio adsorvido ou remoção do hidreto formado. Mas com a adi

ção de Cu há formação da liga, dificultando assim a redução do Pd, impedindo também a formação do hidreto de paládio. Isto pode ser confirmado observando-se nas Figuras 1 e 2 um pico de área bem menor para o catalisador 1Pd.1Cu, no caso do catalisador suportado em SiO₂, não aparecendo no catalisador sobre Nb₂O₅.

5. CONCLUSÕES

As técnicas de TPR e TPO mostraram-se adequadas ao estudo dos catalisadores bimetálicos, confirmando a presença da interação metal-metal. A formação das ligas pode ser acompanhada pelos perfis de redução distintos das ligas em relação aos catalisadores monometálicos.

Possibilitaram também determinar a destruição da interação metal-suporte forte (SMSI) por estes bimetálicos em presença de maiores teores de Cu. Através do TPR foi possível constatar a diminuição do consumo de hidrogênio à temperaturas de redução altas à medida que aumentávamos o teor de cobre nos catalisadores suportados em Nb₂O₅.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SINFELT, J.H., Bimetallic catalysts; discoveries, concepts and applications. John Wiley & Sons, 1983.
- (2) ROBERTI, A. et alii; Reactions of methylcyclopentane on Nickel and Nickel-Copper Alloys; J. Catal. 28, 381-390, 1973.
- (3) ALLISON, E.G. & BOND, G.C.; The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys; catalysis reviews, 7(2), 233-290, 1972.
- (4) SOMA-NOTO, Y. & SACHTLER, W.M.H.; Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on supported palladium and palladium-silver Alloys; J. Catal. 32, 315-324, 1974.
- (5) KUGLER, E.L. & BOUDART, M.; Ligand and ensemble effects in the adsorption of carbon monoxide on supported palladium-gold alloys; J. Catal. 59, 201-210, 1979.
- (6) HURST, N.W. et alii; Temperature programmed reduction; Catal. Rev.-Sci. Eng., 24(2), 233-309, 1982.
- (7) MAIA, A.S. - Efeito dos suportes sobre o catalisador de paládio, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Maio de 1988.
- (8) Relatório Interno ET-11154A, COPPE/UFRJ, março de 1988.
- (9) WAGSTAFF, N. & PRINS, R.; Alloy formation and metal oxide segregation

em Pt-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts as investigated by temperature-programmed reduction; *J. Catal.* 59, 434-445, 1979.

- (10) ANDERSON, J.R. & PRATT, K.C. - Introduction to characterization and testing of catalysts; Academic Press, 1985.
- (11) ROBERTSON, S.D. et alii; Determination of reducibility and identification of alloying in Copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction; *J. Catal.* 37, 424-431, 1975.
- (12) CHANG, T.C. et alii; Temperature-programmed reduction and temperature-resolved sorption study of strong metal-support interaction in supported palladium catalysts; *J. Catalysis*, 96, 51, 1985.
- (13) MAIA, A. & et alii; Estabilidade das interações metal-suporte. Comparação de Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅ por técnicas de TPR e TPO; Anais da 40^a Reunião do SBPC, São Paulo, 1988.

Este trabalho foi apoiado pelo PRONAC (Programa Nacional de Catálise - FINEP).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRONAC. Fábio Bellot Noronha agradece à NITROCARBONO pelo apoio financeiro. Roger Frety agradece ao CNRS.

5^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE
DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CICLOHEXANOL EM PRESENÇA
DE DESATIVAÇÃO PARALELA

. Arnaldo Frydman¹
. José Luiz Pontes Monteiro²

RESUMO

Esta pesquisa visou avaliar modelos cinéticos para a desidrogenação do ciclohexanol a ciclohexanona, sobre Cu/SiO₂ comercial em escala de laboratório, utilizando-se um reator tubular em leito fixo. Investigaram-se as influências da velocidade espacial e da pressão parcial do ciclohexanol a 203°C e a 1 atm. Durante a realização dos testes (160 horas), observou-se uma queda na atividade do catalisador. Tentou-se caracterizar a impureza que provocou a desativação e que estava adsorvida sobre a superfície do catalisador, por espectroscopia de infravermelho. O decaimento da atividade não era esperado e ocorreu, provavelmente, devido a uma contaminação por sílicone causada por problemas operacionais. Um modelo de desativação catalítica foi considerado na estimação dos parâmetros cinéticos e de adsorção e quantificado através de uma expressão em função do tempo pelo qual o catalisador esteve "em uso". O modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood com a reação na superfície controlando o processo e uma função de desativação de ordem zero representaram os dados experimentais de forma satisfatória.

ABSTRACT

This work was undertaken to evaluate kinetic models for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over commercial Cu/SiO₂ catalyst in a laboratory fixed bed reactor. The influences of space velocity and reactant partial pressure were investigated at 203°C and 1 atm. The catalyst activity declined along the experiments (160 hours). Infrared spectroscopy was used to characterize the impurity adsorbed on the catalyst surface which causes deactivation. The activity decay was not expected and occurred, probably, due to contamination by silicone caused by operational problems. A deactivation model was considered in the estimation of kinetic and adsorption parameters taking into account the time on stream. The Langmuir-Hinshelwood kinetic model with surface reaction controlling the process and a zero-order deactivation function fitted the experimental data satisfactorily.

1. INTRODUÇÃO

A desidrogenação de álcoois ciclohexílicos resultando em ciclohexilcetonas já é conhecida há bastante tempo, mas é pouco freqüente na literatura científica, sobretudo no que se refere a dados cinéticos. Particularmente, a desidrogenação do ciclohexanol a ciclohexanona é uma reação de destacada importância, pois é intermediária no processo de fabricação da caprolactama (matéria-prima para as indústrias têxtil, de borrachas, de resinas e de filmes).

2. A REAÇÃO

As transformações catalíticas possíveis de ocorrer com o ciclohexanol podem ser ligadas, basicamente, a dois tipos de sítios ativos. Um deles é

¹ Engenheiro Químico, atualmente Engenheiro da COPPE/UFRJ

² Engenheiro Químico, D.Sc., atualmente Professor Adjunto da COPPE/UFRJ

o sítio metálico que seria o responsável pelas reações de hidrogenação e de desidrogenação. O outro tipo é o sítio ácido no qual podem ocorrer reações de isomerização, de craqueamento e de desidratação. Os produtos de reação também podem se condensar gerando compostos mais pesados.

Diversos catalisadores metálicos (suportados ou não) foram utilizados na reação de desidrogenação do ciclohexanol, principalmente, à base de elementos do grupo VIII-B da tabela periódica.

Dobrovolski et alli (1) dividiram estes metais em três categorias relacionadas às reações que podem ocorrer com o ciclohexanol:

- (a) Metais de desidrogenação + Os, Co, Fe, Cu, Re, Ru
- (b) Metais de aromatização + Pd, Pt, Ni
- (c) Metais intermediários + Ir, Rh

As duas primeiras categorias correspondem a metais que são seletivos para a formação de ciclohexanona e de fenol, respectivamente.

Paál et alli (2) utilizaram traçadores radioativos para mostrar que em presença de Cu ou Ni, ciclohexanol produz fenol via ciclohexanona, enquanto que na presença de Pt, o fenol é produzido diretamente pela desidrogenação do ciclohexanol.

O efeito do suporte foi observado, entre outros, por Manninger et alli (3) e Nikiforova e Zhavnerko (4) que estudaram catalisadores à base de Pt e de Cu, respectivamente, sobre diferentes suportes.

A desativação catalítica foi referenciada por alguns autores como Bel'skaya et alli (5) que pesquisaram o mecanismo da formação de subprodutos de alto ponto de ebulição, na reação de desidrogenação do ciclohexanol em catalisadores à base de cobre, na faixa de temperatura de 260°C a 290°C. Os autores concluíram que a principal razão da queda da atividade catalítica é o aparecimento e a deposição de coque sobre o catalisador, que aumenta com o teor de produtos de condensação.

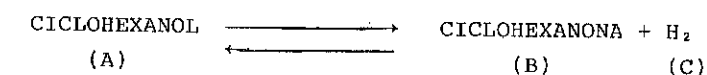
Gut e Jäger (6) estudaram a reação nas temperaturas entre 227°C e 377°C em um catalisador de óxido de zinco a pressão atmosférica. Observaram que após três horas de reação ocorria uma queda na atividade catalítica causada por coqueamento, principalmente, acima de 327°C. Morita et alli (7) também notaram uma queda na atividade do catalisador Cu-Zn.

É importante ressaltar que a experiência industrial que se tem, no caso do catalisador utilizado em nosso trabalho, não demonstra a evidência da desativação do catalisador. Deve-se levar em consideração que as condições de reação e do leito de catalisador em um reator industrial são

bem diferentes das condições de laboratório.

3. FUNDAMENTOS

Diversos autores tentaram explicar a desidrogenação do ciclohexanol a ciclohexanona através de vários mecanismos de reação utilizando modelos teóricos e empíricos. Especificamente, neste trabalho, utilizou-se a teoria de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para formular expressões de taxa que pudessem representar o mecanismo da reação:



Da maneira clássica, considerando-se a reação na superfície como a etapa determinante do processo, pode-se derivar a seguinte expressão de taxa de reação:

$$(-r_A) = \frac{k K_A (P_A - P_B P_C / K)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (1)$$

Expressões análogas podem ser derivadas para o caso em que a adsorção do reagente ou a dessorção dos produtos é a etapa controladora.

Considerou-se, ainda, o modelo no qual a reação homogênea na sua forma elementar é a etapa determinante:

$$(-r_A) = k (P_A - P_B P_C / K) \quad (2)$$

As equações de taxa apresentadas podem descrever o mecanismo da reação no caso da atividade do catalisador permanecer inalterada durante a realização dos ensaios. Neste trabalho, observou-se uma queda na atividade catalítica e, portanto, se torna necessário formular uma modelagem para a cinética de desativação e aplicá-la em conjunto com os modelos L-H.

Levenspiel (8) definiu a atividade do catalisador em qualquer instante t pelo fator θ :

$$\theta = (-r_A) / (-r_A)_0 \quad (3)$$

Com a equação anterior, pode-se representar a taxa de reação da seguinte forma:

$$(-r_A) = k f(C) \theta \quad (4)$$

Wojciechowski (9), em uma modelagem semelhante, definiu θ como sendo a razão entre a concentração total de sítios ativos em um instante t e a concentração total de sítios ativos no início da reação:

$$\theta = C_t / C_{t_0} \quad (5)$$

Esse modelo, denominado "Time-on-stream Theory" (TOS), no que se re

fere aos seus fundamentos. está muito relacionado à formulação de Levenspiel (8). O modelo TOS apresenta uma expressão geral para a taxa de decaimento da concentração total de sítios ativos que tem a seguinte forma:

$$(-r_D) = -\frac{d\theta}{dt} = k_{0D} + k_{1D}\theta + k_{2D}\theta^2 + \dots \quad (6)$$

onde, $k_{dD} = k'_{dD} C_{t_0}^d$ com $d = 0, 1, 2, \dots$

Se a ordem de desativação for zero (decaimento linear), um (decaimento exponencial) ou dois (decaimento do tipo hiperbólico), geram-se as seguintes funções, respectivamente:

$$d = 0 \rightarrow \theta = 1 - k_D t \quad (7)$$

$$d = 1 \rightarrow \theta = \exp(-k_D t) \quad (8)$$

$$d = 2 \rightarrow \theta = (1 + k_D t)^{-1} \quad (9)$$

Assim, na conjugação dos modelos L-H com os modelos de desativação catalítica, expressaram-se as equações de taxa de reação na forma da equação 4.

4. ETAPA EXPERIMENTAL

O catalisador utilizado foi CuO/SiO₂ comercial (61% de Cu em peso) moído na granulometria de -100+150 mesh-Tyler ($\bar{d}_p = 0,127$ mm). A forma original do catalisador era peletizada nas dimensões de 8 mm de comprimento e de 6 mm de diâmetro.

O reator foi construído em vidro pirex com um diâmetro interno de 1,2 cm. Utilizou-se uma massa de catalisador de 1,195 g diluída em partículas de vidro inerte, na mesma granulometria, na razão catalisador/inerte de 1/4, correspondendo a uma altura de leito de 3 cm. Maiores detalhes em Frydman (10).

A etapa de ativação do catalisador se dividiu em duas partes. A primeira era a secagem do catalisador, pois este possuía inicialmente um teor de umidade de, aproximadamente, 10% em peso. A segunda parte era a redução do CuO a cobre metálico. A redução, a 160°C, se iniciava logo após a secagem, aumentando-se gradativamente o teor de H₂ na mistura em N₂ (de 0,5% a 5% em volume). O tempo total de redução foi de 48 horas.

Nas reações, utilizaram-se ciclohexanol de alta pureza (99%) que era alimentado ao reator por uma bomba dosadora. O vapor de saída do reator era condensado e o produto líquido era recolhido (2 ml) para ser analisado por cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama em uma coluna Carbowax-20M. A carga de catalisador não foi trocada durante a realização das corridas e utilizou-se uma condição-padrão de reação pa-

ra acompanhar a atividade do catalisador. Os ensaios foram realizados a 203°C e a 1 atm. As variáveis de processo foram o tempo espacial do ciclohexanol (de 4,37 a 43,98 g_{cat}.h/mol), o que correspondia a vazões de ciclohexanol na faixa de 0,048 ml/min a 0,402 ml/min e a pressão parcial da carga foi alterada diluindo-se com N₂ e obtendo-se, assim, pressões parciais de ciclohexanol de 0,8 atm, 0,6 atm e 0,4 atm além do ciclohexanol puro na carga.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados experimentais foram testados nos modelos citados juntamente com as três equações que representam o fator de desativação θ (Equações 7 a 9). Para isso utilizou-se a Equação de balanço de massa no reator tubular integral mostrada a seguir:

$$\frac{dX_A}{dr} = \frac{(-r_A)}{r} \quad (10)$$

Em vista da desativação do catalisador, o termo $(-r_A)$ na Equação 10 deve ser substituído pela Equação 3 onde $(-r_A)_0$ representa a expressão de taxa de reação na ausência da desativação catalítica. Agora, utilizou-se um método de estimação de parâmetros em equações não-lineares para determinar o modelo mais adequado aos dados experimentais. Não obteve-se convergência para os modelos de dessorção de produtos. O modelo de adsorção do ciclohexanol foi descartado por apresentar em sua estimação um parâmetro de adsorção negativo.

Comparando-se a conversão medida experimentalmente com aquela calculada pelos modelos, concluiu-se que o modelo da reação na superfície com a função de decaimento catalítico de ordem zero foi o que melhor descreveu os resultados experimentais. Os parâmetros cinéticos e de adsorção desse modelo estão na Tabela 1. O gráfico que confronta a conversão experimental com a calculada mostra que a dispersão dos resultados é pequena (Figura 1). A figura 2 mostra o resultado estimado para a conversão do ciclohexanol corrigida para a ausência de desativação em função do tempo espacial. A Figura 3 apresenta a influência do tempo de campanha sobre a conversão calculada a partir do modelo que melhor se adaptou. O efeito da desativação catalítica foi observado experimentalmente através da queda na conversão da condição-padrão de reação que era verificada regularmente (Figura 4). Em todos os experimentos, obteve-se seletividade elevada em ciclohexanona (cerca de 99,5%). O teor de sub-produtos foi desprezível.

Em relação ao agente desativante, inicialmente, consideraram-se vá-

rias hipóteses como adsorção irreversível da ciclohexanona e/ou do, ciclohexanol, adsorção de algum sub-produto de reação sobre a superfície do catalisador, formação de coque ou, ainda, alguma impureza na carga. Para tentar caracterizá-la, utilizou-se a técnica clássica da espectroscopia de infravermelho com pastilhamento da amostra do catalisador com KBr sem qualquer pré-tratamento. O espectro de IV do catalisador usado (figura 5) mostra duas bandas pequenas na região de 2930 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} respectivamente, que provavelmente são indicações das presenças de ciclohexanol e de ciclohexanona. A hipótese da ciclohexanona ficou reforçada devido a uma banda em 1710 cm^{-1} , característica de carbonilas cetônicas. Também encontrou-se uma banda em 1560 cm^{-1} que poderia ser relativa ao coque, mas devido à sua pequena dimensão não pode ser conclusiva. Os aspectos que mais chamam atenção no espectro do catalisador usado, são as presenças de bandas fortes em 1260 , 1080 e 795 cm^{-1} . Analisando-se o espectro do catalisador virgem (figura 6), observa-se que as bandas de 1080 e 795 cm^{-1} , no espectro do catalisador usado, poderiam ser devidas a uma ligação Si-C direta entre algum composto e a SiO_2 do catalisador, embora esta ligação, normalmente, seja do tipo Si-O-C. Deve-se observar que as regiões de 1080 e 795 cm^{-1} identificam a sílica do catalisador. Analisando-se agora um espectro de silicone (figura 7), notam-se as presenças das bandas em 1080 e 795 cm^{-1} , pois também se trata de uma substância que possui ligações de silício em sua estrutura, assim como a sílica do catalisador. Mas, a banda de frequência 1260 cm^{-1} que está presente nos espectros do catalisador usado e do silicone e não foi observada no espectro do catalisador virgem, indica o silicone como o provável causador da desativação. A hipótese lançada seria a de que o silicone, usado na lubrificação das torneiras de vidro da linha de alimentação da carga ao reator, tenha sido dissolvido em pequenas quantidades ao longo do tempo pelo ciclohexanol e, assim, se adsorvido sobre a superfície do catalisador. Isso caracterizaria uma desativação do tipo paralela na qual o agente desativante vem com a carga.

6. CONCLUSÕES

O modelo de taxa da reação de desidrogenação do ciclohexanol a ciclohexanona em Cu/SiO₂, que melhor descreveu os resultados experimentais foi aquele no qual a reação na superfície é a etapa controladora do processo com a participação de dois centros ativos do catalisador (Equação 1) considerando-se uma cinética de desativação catalítica linear (ordem zero). Esse modelo pode ser considerado bom na medida em que representou os resultados experimentais com um desvio pequeno. Quanto ao agente da desativação, concluiu-se que a provável causa foi a presença de silicone na linha de alimentação de ciclohexanol ao reator. A ocorrência da desati-

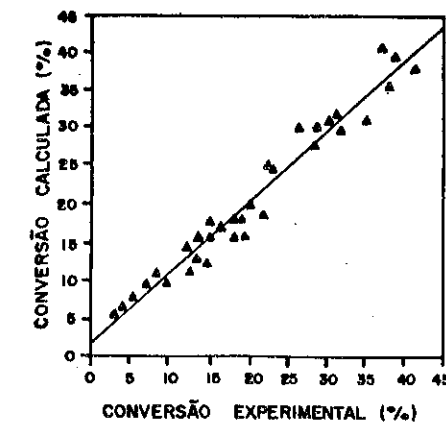


FIGURA 1 - Conversão experimental em função da calculada pelo modelo considerando a desativação linear

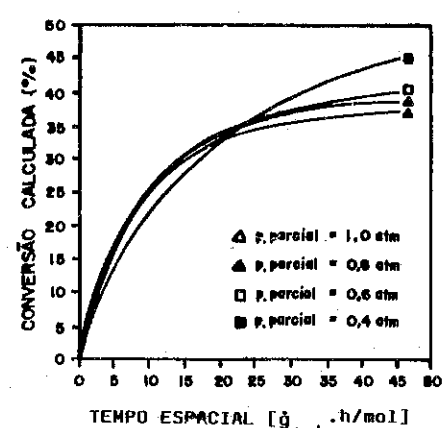


FIGURA 2 - Conversão calculada pelo Modelo em função do tempo espacial

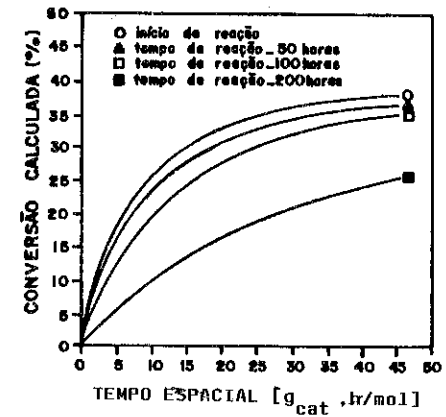


FIGURA 3 - Efeito da desativação linear sobre a conversão calculada pelo modelo (com $P_{A_0} = 1\text{ atm}$)

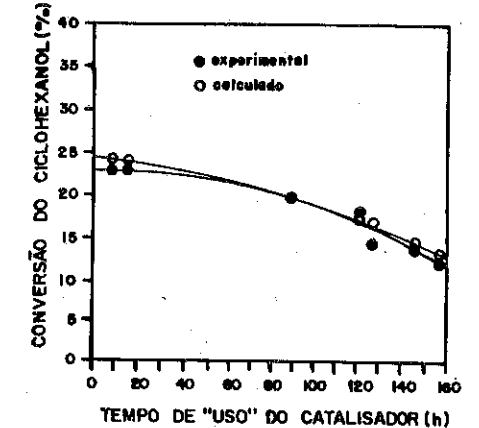


FIGURA 4 - Acompanhamento da Desativação na Condição-Padrão ($\tau = 8,77\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h/mol}$ e $P_{A_0} = 1\text{ atm}$)

TABELA 1 - Resultados da Estimação dos Parâmetros do Modelo Cinético considerando a Desativação

k (mol/h.g _{cat})	$0,4321 \pm 0,3169$
K_A (atm ⁻¹)	$0,2271 \pm 0,1711$
(K_B+K_C) (atm ⁻¹)	$2,6456 \pm 0,9963$
k_D (h ⁻¹)	$0,0040 \pm 0,0005$

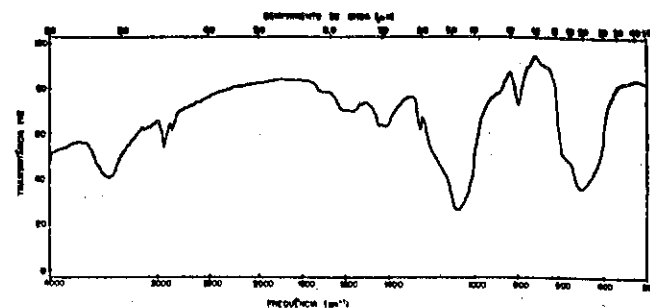


Figura 5 - Espectro do catalisador usado

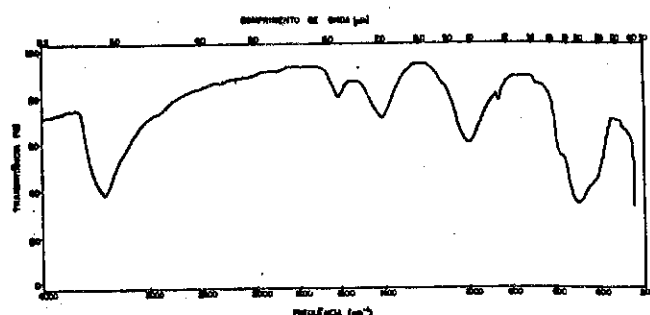


Figura 6 - Espectro do catalisador virgem

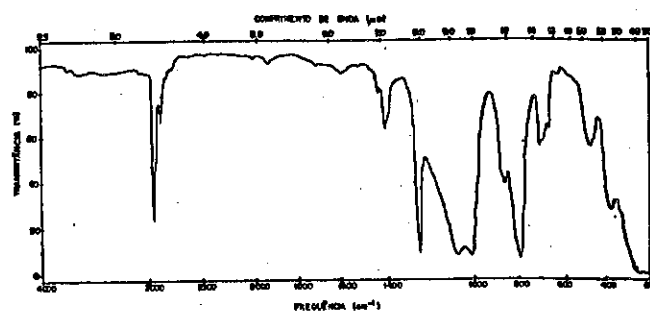


Figura 7 - Espectro de silicone

vação não prejudicou o estudo cinético pois os dados foram bem correlacionados pelo modelo, permitindo que as conversões fossem corrigidas satisfatoriamente (figura 2).

7. NOMENCLATURA

- c_t - concentração total de sítios ativos [mol/g_{cat}]
 $(-r_A)$ - taxa de reação [mol/h.g_{cat}]
 $(-r_D)$ - taxa de desativação [h⁻¹]
 k - velocidade específica quando a reação na superfície controla o processo [mol/(h.g_{cat})]
 k - velocidade específica quando a reação homogênea controla o processo [mol/(h atm.g_{cat})]
 k_D - velocidade específica de desativação [h⁻¹]
 K_i - constante de adsorção de i (i = A,B,C) [atm⁻¹]
 K - constante de equilíbrio em função das pressões parciais [atm]
 P_i - pressão parcial de i [atm]
 t - tempo [h]
 τ - tempo espacial [g_{cat}.h/mol]
 X_A - conversão de ciclohexanol
 θ - fator de desativação

8. BIBLIOGRAFIA

- DOBROVOLSKI, M. et alli. Metal catalyzed dehydrogenation of cyclohexanol. *Acta Chimica Acad. Scient. Hung.*, 107(4), 343-360, 1981.
- PAÁL, Z. et alli. Dehydrogenation of cyclohexanol in the presence of different metal catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysts Letters*, 1(2), 121-124, 1974.
- MANNINGER, I. et alli. On the mechanisms of cyclohexanol transformations over Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, 48, 442-444, 1977.
- NIKIFOROVA, N.V. & ZHAVNERKO, K.A. Dehydrogenation of Cyclohexanol with copper on various carriers. *Neftekhimiya*, 14(1), 116-120, 1974.
- BEL'SKAYA, R.I. et alli. Effect of secondary products on stability of an industrial copper - magnesium catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol. *Ser. Khim.Navuk., Ves.Akad. Navuk Belaruskai BSSR*, 5, 103-106, 1982.
- GUT, G. & JÄGER, R. Kinetics of Catalytic dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone on ZnO catalyst in a gradientless reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 37(2), 319-326, 1982.
- MORITA, H. et alli. Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol in gas phase. *Kanazawa Daigaku Kogakubu Kiyo*, 5(5), 389-397, 1970.

8. LEVENSPIEL, O., Experimental search for simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles. *Journal of Catalysis*, **25**, 265-272, 1972.
9. WOJCIECHOWSKI, B.W. The kinetic foundations and the practical application of the Time-on-Stream Theory of catalyst decay. *Catal.Rev. Sci. Eng.*, **9** (1), 79-113, 1974.
10. FRYDMAN, A. Tese de Mestrado: Estudo Cinético da Desidrogenação do Ciclohexanol, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, julho/1989.

Agradecimentos pela colaboração e apoio à realização do trabalho, ao CNPq, ao PRONAC/FINEP e à Nitrocarbono S.A.

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO Si/Al ESTRUTURAL DE UMA MORDENITA COMERCIAL

. José Luiz Fontes Monteiro¹
 . M. P. Cartraud²
 . N. Suor Gnep³
 . Michel Guisnet⁴

RESUMO

A determinação da relação sílica/alumina em zeolitas, via análise química, é frequentemente de utilidade restrita quando o material sofreu tratamentos térmicos ou é um catalisador comercial. A presença de alumínio fora da rede cristalina no primeiro caso e a presença de matriz/ligante contendo silício e/ou alumínio no segundo, são as causas dessa limitação. Essas dificuldades podem, em alguns casos, ser contornadas com o emprego da RMN do ²⁹Si que, entretanto, é uma técnica que envolve aparelhagem sofisticada. Nesse trabalho, a determinação semi-quantitativa da razão Si/Al estrutural de uma mordenita comercial, bem como a do teor de matriz inorgânica, foi feita a partir da utilização de outras técnicas, por comparação com mordenitas de SAR conhecida. Através da comparação com o valor obtido na RMN, a idéia básica foi mostrar que essas técnicas, algumas relativamente simples, podem ser utilizadas com sucesso para esse fim. A conjugação dos resultados obtidos via análise química, difração de raios X, espectroscopia por infravermelho, adsorção de N₂ e microcalorimetria, permitiram estimar a razão Si/Al entre 8 e 12, em boa concordância com o valor 9,65 obtido via RMN.

ABSTRACT

The determination of the silica/alumina ratio (SAR) of a zeolite through chemical analysis is often limited when it has undergone thermal treatments or it is a commercial catalyst. The presence of non-framework aluminum or the presence of a matrix/binder containing Si or Al are, respectively, responsible for such a limitation. In some cases those difficulties can be avoided using ²⁹Si NMR, but this involves the use of sophisticated equipment. In this work, the semi-quantitative determination of both the structural Si/Al ratio and the inorganic matrix content of a commercial mordenite was done with the use of several techniques, through comparison with other mordenites of known SAR. The basic idea is to show that these techniques, some of them relatively simple, can be successfully used for that. The results given by chemical analysis, X-ray diffraction, IR spectroscopy, N₂ adsorption and microcalorimetry allowed the estimation of the ratio Si/Al - 8-12, in good agreement with the value 9.65 obtained through NMR.

1. INTRODUÇÃO

A descrição de um catalisador normalmente começa pela sua composição química: natureza dos componentes ativos, suporte, presença de agentes promotores, etc. Cada componente tem, potencialmente, influência nas propriedades catalíticas do sistema, na sua atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica, etc. No caso das zeolitas, a razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR)

1 Professor Adjunto, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ

2 Maître de Conférences, Université de Poitiers, França

3 Chercheur, CNRS/Université de Poitiers, França

4 Professeur, UA CNRS 350, Université de Poitiers, França

tem sido usada como elemento de caracterização de muitas de suas propriedades. As mordenitas, em particular, são bastante suscetíveis à desaluminação sem destruição da rede cristalina e, quando desaluminadas, são normalmente mais estáveis.

Existe uma grande variedade de técnicas analíticas para determinação da composição de zeolitas, mas a maioria daquelas apontadas como mais confiáveis (Corbin et al. (1)) envolvem equipamentos sofisticados. São frequentes na literatura, para diversas zeolitas de composição conhecida, o registro de propriedades obtidas por técnicas físicas (infravermelho, difração de raios X, etc). Entretanto, com exceção da zeolita Y, são raras e pouco confiáveis as correlações que, a partir daquelas propriedades, permitam determinar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estrutural de uma zeolita.

Esse problema é particularmente desafiante quando se trata de um catalisador comercial de composição desconhecida. Nesse caso, o uso da zeolita frequentemente envolve a utilização conjunta de uma matriz inorgânica inerte. Essa matriz é, em geral, constituída de material contendo silício ou alumínio, o que altera a SAR do catalisador em relação à da zeolita original. O mesmo se aplica naqueles casos em que a zeolita sofreu tratamentos que levaram à deposição de alumínio fora da rede cristalina. Nesse contexto, a espectroscopia por RMN do ^{29}Si é, dentre as técnicas de análise usualmente consideradas, a única que permite determinar a composição da estrutura cristalina diretamente, desde que todo o Si presente esteja incorporado à estrutura da zeolita. Entretanto, é técnica sofisticada à qual poucos tem acesso no Brasil. Mesmo assim, a precisão do resultado fornecido, caso não sejam tomados cuidados especiais, deixa um pouco a desejar para algumas zeolitas (erionita e mordenita, por exemplo), principalmente quando $\text{Si}/\text{Al} > 10$. Recentemente, Meyers et al. (2) analisaram comparativamente algumas técnicas na caracterização de mordenitas desaluminadas.

O objetivo desse trabalho foi utilizar diversas técnicas, algumas das quais se tem acesso com relativa facilidade, para estimar o grau de desaluminação de um catalisador comercial à base de mordenita. A idéia básica é comparar os resultados obtidos para esse catalisador com aqueles para outras mordenitas de composição conhecida. O mesmo procedimento foi adotado no estudo comparativo da isomerização do m-xileno, tomada como reação modelo. O valor provável da SAR foi obtido por RMN do ^{29}Si .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O catalisador usado foi uma mordenita comercial (MB), contendo uma matriz inorgânica, com um volume de poros de $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ e área específica (BET) de $330 \text{ m}^2/\text{g}$.

A análise química do mesmo aparece na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do catalisador (% peso)

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	LOI	NH_4^+
43,6	54,3	0,13	0,12	0,025	0,032	15,9	0,13

onde LOI: perda por ignição

O catalisador, originalmente sob a forma de extrudados com $1/8''$ de diâmetro, foi moído e assim utilizado tanto nas análises a que foi submetido quanto na reação com xileno. Nesse caso, 50 mg eram calcinados durante a noite a 500°C sob atmosfera de N_2 , em um reator de pyrex contendo uma placa de vidro sinterizado. No dia seguinte, alimentava-se m-X à uma vazão de 2 ml/h , mantendo-se uma razão molar $\text{N}_2/\text{m-X}=4$, a 350°C e pressão ambiente. As análises dos produtos de reação eram feitas em linha em uma coluna capilar de polifeniléter utilizando detector de ionização de chama. Essas mesmas condições foram empregadas para os outros catalisadores cujo desempenho está registrado.

As outras técnicas empregadas na caracterização do catalisador incluíram ressonância magnética nuclear (espectrômetro Bruker), difração de raios X (difratômetro Philips PX 1730), espectroscopia por infravermelho (espectrômetro Perkin Elmer 580), adsorção de N_2 (microbalança eletrônica Sartorius) e microcalorimetria (microcalorímetro tipo fluxímetro Arien-Electronique). Anteriormente, havia sido feita uma tentativa de separar a matriz da zeolita através de moagem fina e ultrassom, para posterior análise ao microscópio eletrônico de varredura via análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX). Os resultados, entretanto, não foram animadores.

As demais mordenitas usadas para fins de comparação foram a 900 H da Norton Co. ($\text{Si}/\text{Al}=7,4$) e outras obtidas a partir desta por desaluminação, que serão referenciadas pela sua razão atômica Si/Al . A desaluminação foi efetuada pela combinação de tratamentos hidrotérmicos (650°C , sob ar com $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ mm Hg}$) e ácidos (HCl 4 N em ebulição).

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A experiência anteriormente obtida no emprego desse catalisador no estudo das reações de desproporcionamento de aromáticos, sob pressões elevadas, levantou especulações quanto à possibilidade de se tratar de uma mordenita sensivelmente desaluminada, dada sua excepcional estabilidade naquelas condições. Assim, os primeiros testes envolvendo o desproporcionamento e a isomerização de meta-xileno a pressão ambiente, foram conduzidos visando uma comparação com a mordenita comercial 900 H da Norton Co.

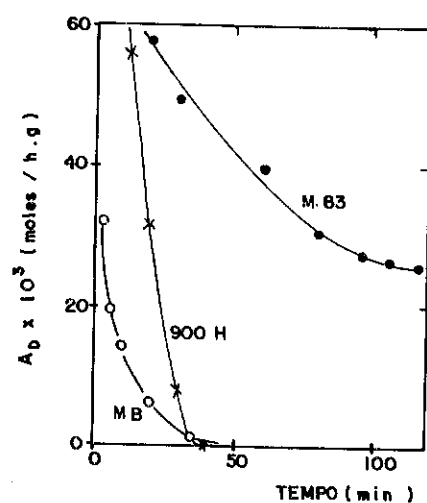


Figura 1 - Variação da atividade desproporcionante com o tempo.

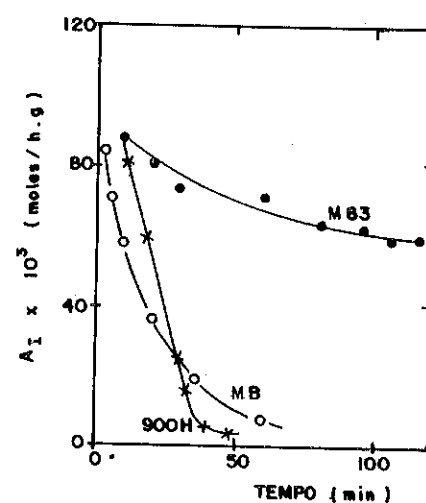


Figura 2 - Variação da atividade isomerizante com o tempo.

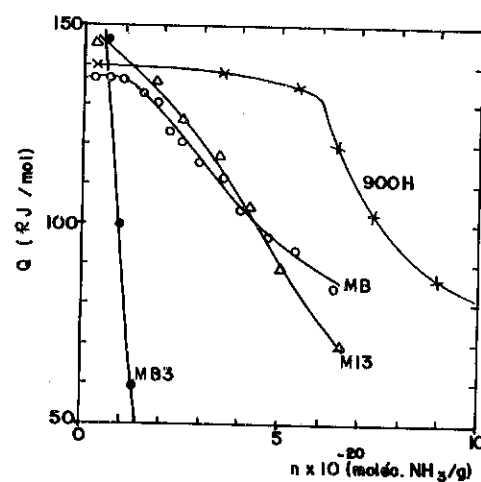


Figura 3 - Análise por microcalorimetria - adsorção de NH_3

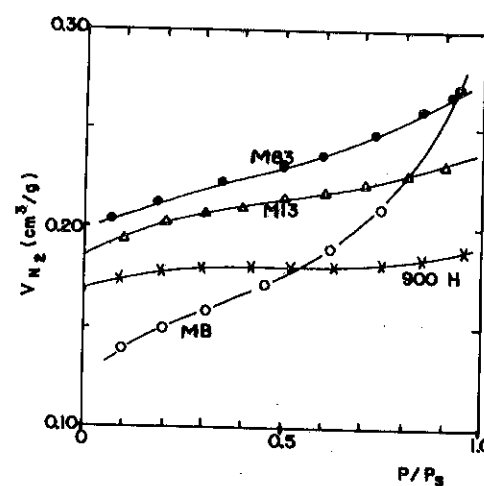


Figura 4 - Isotermas de adsorção de N_2 a -196°C .

(Si/Al=7,4) e uma outra mordenita desaluminada (Si/Al=83). As figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, a evolução da atividade desproporcionante e isomerizante ao longo do tempo. A atividade desproporcionante é baseada no dobro da quantidade de trimetilbenzeno formada enquanto a isomerizante considera a soma das quantidades dos isômeros orto e para formados. Observa-se que a mordenita em estudo (MB) apresenta, face às duas reações consideradas, uma estabilidade intermediária, muito mais próxima daquela da 900 H do que da M83. Por outro lado, a atividade inicial nitidamente inferior pode ser creditada ao fato de que a massa de zeólita propriamente dita, no caso da MB, era bem inferior, dada a presença da matriz inerte. Esses resultados indicam que a mordenita em estudo não é fortemente desaluminada. Ao contrário, é de se esperar uma razão Si/Al um pouco superior àquela da 900 H.

O passo seguinte foi a análise por microcalorimetria, que consiste basicamente em acompanhar a energia liberada à medida em que quantidades sucessivas de amônia são adsorvidas pelo catalisador. Assim, são considerados sítios fortes aqueles com calor de adsorção superior a 100 kJ/mol. Além das utilizadas anteriormente, uma mordenita com Si/Al=13 (M13) foi também incluída. A figura 3 evidencia que a mordenita MB tem um comportamento próximo aos da 900H e da M13 e bastante diverso da M83. Considerando novamente a presença da matriz, conclui-se que, na realidade, a curva para MB estaria deslocada para a direita, isto é, ela tem uma quantidade de sítios fortes (com $Q > 100$ kJ/mol) superior à da M13, o que sugere que ela é menos desaluminada que esta última.

Os resultados da análise de adsorção de N_2 são mostrados na figura 4. A curva para a 900H tem o aspecto típico da esperada para zeólitas, onde a adsorção se dá quase completamente a baixos valores de P/P_s , correspondendo aos microporos. As curvas para M13 e M83 apresentam uma inclinação que decorre do aumento do tamanho dos poros causado pela desaluminção, criando mesoporos, o que se traduz em preenchimento crescente dos mesmos à medida que a pressão aumenta. Assim, o aspecto da curva obtida para a MB poderia sugerir uma forte desaluminção, ao contrário do mencionado anteriormente. Mais uma vez, entretanto, a presença da matriz não pode ser ignorada. Provavelmente é ela que, com seu sistema de meso e macroporos, é responsável pelo comportamento observado.

As análises por difração de raios X foram feitas com radiação de $\text{CuK}\alpha$ utilizando um padrão interno de sílica. O espectro obtido (figura 5) indicou que a matriz é essencialmente amorfa. Por outro lado, o fato de não se dispor da zeólita pura, impediu o uso da intensidade relativa dos picos do espectro como critério para estimativa do teor da zeólita do

catalisador.

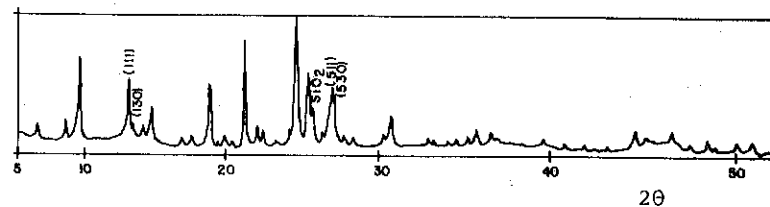


Figura 5 - Espectro de raios X para MB

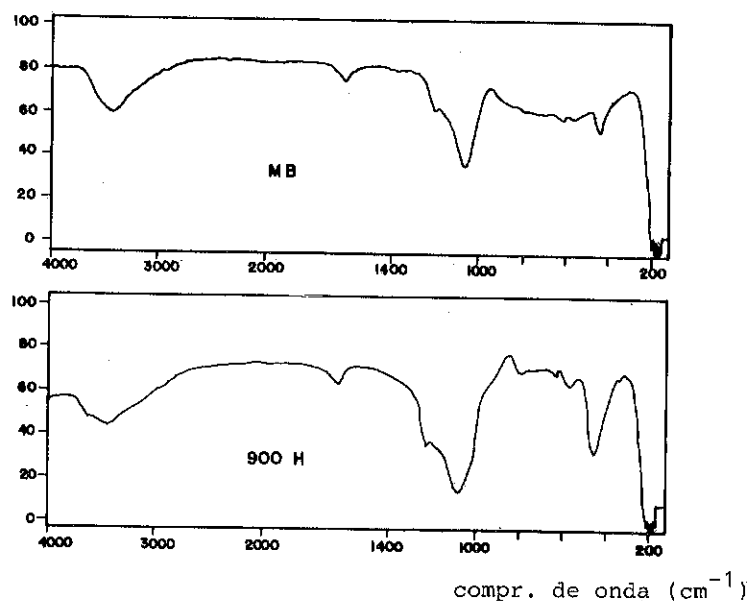


Figura 6 - Espectros de IV

Ao contrário da zeolita Y, para a qual a dependência entre a dimensão da célula unitária e a SAR está bem estabelecida, no caso das mordenitas isto não ocorre. O fato da mordenita cristalizar segundo o sistema ortorrômbico, exigindo a determinação simultânea de três parâmetros de rede, aliado ao uso de diferentes planos de reflexão e diferentes formas da zeolita (sódica, ácida, etc.), faz com que os poucos resultados reportados (Meyers et al. (2), Olsson e Rollmann (3), Musa et al. (4)) não permitam a determinação segura da SAR por este método. Itabashi et al. (5), por sua vez, sugerem o uso da razão entre as intensidades dos picos correspondentes aos planos (1,1,1) e (1,3,0) como critério para determinação da SAR. Por qualquer dos critérios, contudo, fica evidente que MB é uma mordenita pouco desaluminada. O uso da relação entre os picos (1,1,1) e (1,3,0) e a comparação com os espectros apresentados por Itabashi et al. indicam para MB uma razão sílica/alumina = 13-19 ou Si/Al=6,5-9,5. É notório, entretanto, que o uso de intensidade de pico como critério quantitativo é sujeito a limitações, particularmente por que o pico correspondente ao plano (1,3,0) é de fraca intensidade.

Assim como em muitos outros casos, também a espectroscopia por infravermelho fornece resultados que estão muito mais explorados para a zeolita Y do que para as demais. De qualquer forma, conforme Seddon (6), Coudurier e Lefebvre (7) e outros, é certo que a desaluminização das mordenitas causa o deslocamento das bandas em direção a frequências mais altas e as afina. Além disso, as mordenitas desaluminadas tem um "doublet" bem resolvido na região em torno de 560-580 cm⁻¹. A comparação dos espectros obtidos para a mordenita MB e a 900H (figura 6) mostra um pequeno deslocamento das bandas, confirmando que a MB tem um SAR algo superior ao da 900H. Da mesma forma, não se percebe a ocorrência do "doublet" mencionado. Além disso, a forma do espectro, em particular na região em torno de 800-1000 cm⁻¹, indica a presença da matriz e sugere que a mesma deve ser uma alumina e não uma argila. Ainda, comparando-se as intensidades das bandas a 1080 e 1220 cm⁻¹ das duas mordenitas, pode-se estimar que o catalisador comercial tem cerca de 45-50% em peso de zeolita. Voltando ao resultado de análise química apresentado na tabela 1, onde o teor de Al₂O₃ é superior ao de SiO₂, tem-se a confirmação de que a matriz não é uma argila e sim, provavelmente, alumina.

Finalmente, a análise por RMN do ²⁹Si (figura 7) forneceu o valor 9,65 para a razão atômica Si/Al ou 19,3 para a SAR, valor esse obtido pela aplicação da equação (desprezando grupos silanol nas falhas da rede):

$$Si/Al = (4 \sum I_{Si(nAl)}) / (\sum I_{Si(nAl)})$$

onde $I_{Si(nAl)}$ é a intensidade da raia correspondente aos átomos de Si com n átomos vizinhos de Al. Este valor está em total concordância com todas as observações registradas anteriormente. Além disso, a combinação do valor 19,3 para a razão molar SiO_2/Al_2O_3 com os teores de SiO_2 e Al_2O_3 da MB apontados na tabela 1, levam a um teor de matriz de cerca de 50% em peso, quando esta matriz é tomada como alumina pura, em consonância com a indicação do infravermelho.

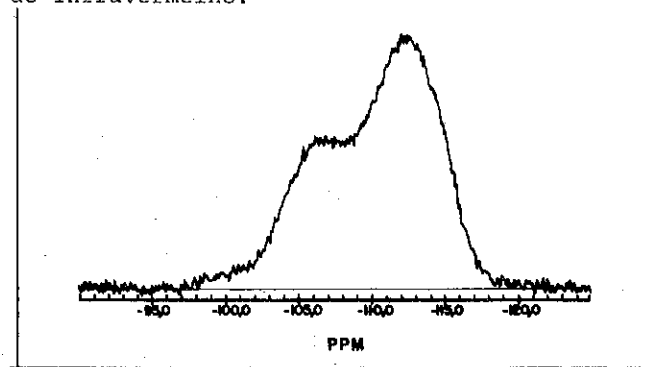


Figura 7 - Espectro de RMN do ^{29}Si para MB

4. CONCLUSÃO

As dificuldades encontradas na determinação da SAR estrutural das zeolitas, quando em presença de alumínio fora da estrutura ("non-framework") ou de matriz/ligante sílico-aluminosas, podem ser contornadas via análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do estado sólido. Entretanto, a sofisticação dessa técnica torna o acesso a ela um fator restritivo, particularmente no Brasil onde, neste instante, a mesma não está disponível. Assim, a busca de técnicas alternativas que permitam a determinação, ao menos semi-quantitativa, daquele parâmetro, se reveste de importância.

Os resultados apresentados nesse trabalho, na caracterização de uma mordenita comercial, mostram que a utilização de outras técnicas físico-químicas e de reações-modelo, como a isomerização/desproporcionamento de xilenos, pode ser uma boa alternativa. Algumas dessas técnicas são de utilização mais acessível e podem fornecer resultados relevantes, particularmente quando se dispõe de material com composição conhecida que sirva de referência. Em particular, para o catalisador empregado nesse estudo, essas técnicas permitiram situar a razão atômica Si/Al entre 8 e 12, enquanto a RMN do ^{29}Si forneceu o valor 9,65. Igualmente, a estimativa de que o catalisador comercial contém cerca de 50% de zeolita parece estar bem fundamentada.

Os processos usualmente empregados para síntese de mordenitas conduzem a valores da razão Si/Al em torno de 5-6. Isto sugere que esta mordenita foi desaluminada em alguma etapa do seu preparo (possivelmente devido a tratamento térmico), com a possível deposição de alumínio não-estrutural nos seus canais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CORBIN, D.R. et al., Anal. Chem., 59: 2722-28, 1987.
2. MEYERS, B.L. et al., J. Catal., 110: 82-95, 1988.
3. OLSSON, R.W. e ROLLMANN, L.D., Inorg. Chem., 16 (3): 651-654, 1977.
4. MUSA, M. et al., Zeolites, 7: 427-432, 1987.
5. ITABASHI, K., et al., Zeolites, 6: 30-34, 1986.
6. SEDDON, D., Applied Catalysis, 7: 327-36, 1983.
7. CONDURIER, G. e LEFEBVRE, F. in Les Techniques Physiques d'Étude des Catalyseurs, Imelik, B. e Védrine, J.C. (Eds.), Ed. Technip. Paris, 1988.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/CNRS por, através do convênio de cooperação técnica, ter possibilitado a realização deste trabalho quando da permanência de um deles (José Luiz Fontes Monteiro) junto ao Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique da Université de Poitiers. Agradecem ainda ao CNRS/Lyon pelas análises de RMN e à FCC pela análise química.

tiraldeído (iBD) e o ácido butírico.

Como catalisador foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio a diferentes concentrações: 1, 2 e 3% em peso (0,25, 0,50 e 0,75 M, respectivamente), preparadas a partir do NaOH P.A., em pastilhas, fornecido pela MERCK.

3.2 - EQUIPAMENTO

A reação foi estudada em um reator contínuo de mistura com agitação intensa, construído em vidro pirex, com formato cilíndrico e volume útil de 170 ml. Ele possui três bocais de entrada através dos quais eram feitas a alimentação dos reagentes, as medidas de temperatura e a retirada de amostras.

O NBD e a solução aquosa da NaOH eram colocados em balões calibrados de 2,0 l que funcionavam como frascos Mariotte.

O aquecimento do reator era feito por meio de um banho térmico de óleo de silicone, de temperatura controlada, aquecido por uma resistência de imersão. A homogeneização do meio reacional era efetuada por meio de um agitador magnético a 1100 rpm.

A operação era iniciada aquecendo-se o banho térmico até a temperatura de operação (60°C) com o reator vazio, iniciando-se, então, a alimentação dos reagentes.

Algum tempo após a estabilização das medidas de temperatura e vazão, iniciava-se a retirada das amostras, cujas reprodutibilidade nas análises posteriores confirmava que o sistema havia atingido o regime estacionário. Em cada experimento eram retiradas quatro amostras, posteriormente centrifugadas para separação das fases orgânicas e aquosa. Após separada, a fase orgânica era recolhida e analisada por cromatografia em fase gasosa numa coluna empacotada de Carborwax 20 M.

Maiores detalhes sobre o equipamento e o procedimento experimental podem ser encontrados em MACHADO (1).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram exploradas dez condições de operação à temperatura fixa de 60°C. A concentração de catalisador na solução aquosa, na faixa de 1 a 3% em peso, e o tempo espacial, na faixa de 5 a 45 minutos, foram as variáveis manipuladas.

Na Figura 1 é mostrada a influência da concentração de hidróxido de sódio na solução aquosa sobre a fração mássica do NBD na fase orgânica

ca na saída, mantendo-se aproximadamente constante o tempo espacial. Observa-se que a influência da concentração do catalisador é mais pronunciada para valores entre 1 e 2%, sendo que esta influência decresce consideravelmente para valores de 2 a 3%.

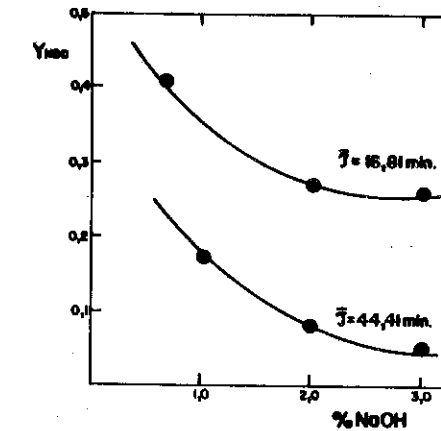


FIGURA 1 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH SOBRE A FRAÇÃO MÁSSICA DE NBD

MODELAGEM CINÉTICA

Os resultados experimentais foram modelados admitindo-se o sistema reacional heterogêneo, formado por duas fases: orgânica e aquosa. Como o catalisador (NaOH) encontrava-se dissolvido na fase aquosa, considerou-se que toda a reação se passaria nesta fase.

A resistência à transferência de massa entre as fases pode ser desprezada em função da intensa agitação do meio reacional, da presença de gotas muito pequenas formando uma emulsão, e dos resultados obtidos por outros autores (5). Deste modo, a taxa de reação global pode ser representada pela taxa de reação química, obtida a partir do mecanismo reacional. Como nas condições estudadas as concentrações de NBD na fase aquosa foram relativamente elevadas, a expressão mais adequada para a taxa de reação química seria dada por:

$$(-r_1) = k_1 C_1 C_2 \quad (2.6)$$

correspondendo a uma cinética de 1ª ordem em relação ao NBD e ao hidróxi- do de sódio. Devido a não existência dos efeitos de transferência de mas- sa, a concentração do NBD na fase aquosa foi considerada idêntica à con- centração de saturação e a expressão da taxa pode ser escrita como:

$$(-r_1) = k_1 H C_{1, org} C_2 \quad (4.1)$$

onde: $C_{1, org} = \rho_{org} \cdot y_1 / M_1$ e $C_2 = \rho_{aq} \cdot y_2 / M_2$

$C_{1, org}$ = conc. do NBD na fase orgânica (gmoL/ml)

M_i = peso molecular do componente i

ρ_{org} e ρ_{aq} = massa específica da fase considerada na saída

Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Nas condições estudadas os parâmetros k_1 e H não puderam ser deter- minados separadamente, de modo que foi calculado o produto $k_1 \times H$. A par- tir dos valores experimentais de $(-r_1)$ e $C_{1, org}$ calculou-se / $k^* = (-r_1) / C_{1, org} = k_1 H C_2$. Estes valores foram plotados em função de C_2 e o valor de $k_1 H$ foi obtido a partir da reta ajustada pelo método dos mî- nimos quadrados conforme mostrado na Figura 2. O valor obtido foi $k_1 H (60^\circ C) = 3,50 \text{ ml/gmol.s.}$ (4.2)

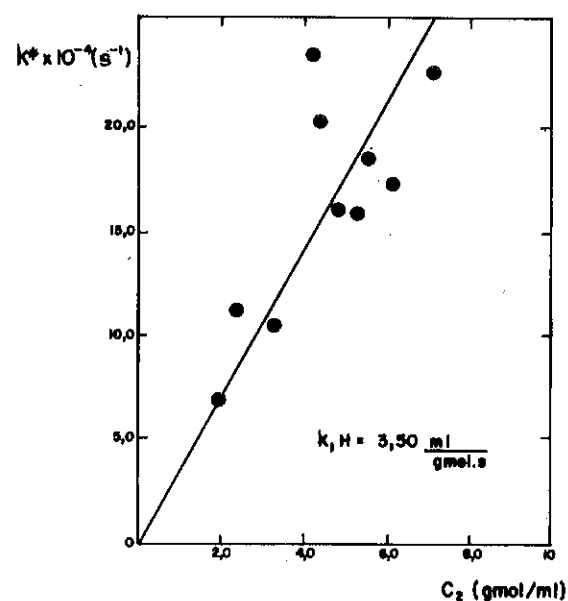


FIGURA 2 - AJUSTE DOS PONTOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DO PRODUTO $k_1 H$

A Figura 2 mostra, ainda, que embora alguns pontos se afastem da re- ta, não existem evidências claras de uma dependência entre $k_1 H$ e a con- centração do catalisador.

O valor de $k_1 H$ obtido neste trabalho foi comparado com os obtidos por BELTRAME et alii (5) para uma concentração de NaOH igual a 1,25M e relação entre os volumes das fases orgânica e aquosa igual a 1,0, como é mostrado a seguir:

	BELTRAME (5) (30°C)	BELTRAME (5) (60°C)	ESTE TRA- BALHO (60°C)
$k_1 H$ (ml/gmol.s)	0,188	4,28	3,50

Observa-se que a diferença entre o valor obtido neste trabalho e o de BELTRAME (5) a 60°C é relativamente pequena, considerando-se que o va- lor deste autor foi obtido por extrapolação. O produto $k_1 H$ de BELTRAME mostrou-se bastante sensível à temperatura, fato que foi confirmado pelo valor relativamente alto encontrado para a energia de ativação ($\approx 21 \text{ kcal/gmol}$).

Enquanto neste trabalho os resultados sugeriram que o valor de H fos- se independente de concentração de NaOH na faixa estudada, os resulta- dos de BELTRAME et alii (5) para concentrações de NaOH na faixa de 0,5 a 2,5M, indicaram uma dependência entre estes valores. Aparentemente, o menor intervalo de concentração de NaOH estudado neste trabalho aliado a simplificações pouco adequadas realizadas por BELTRAME et alii (5) pode- ria justificar esta diferença de comportamento.

Estimativa dos Valores de k_1 a Partir dos Dados da Literatura

Para que o valor da constante de velocidade de reação (k_1) pudesse ser estimado foram utilizados valores de H obtidos da literatura por di- ferentes considerações:

- admitindo que o coeficiente de partição do NBD na solução alcalina fosse idêntico ao da água pura ($H_{\text{água}}^{\text{NBD}} = H_{\text{alc.}}^{\text{NBD}}$), usando os dados de so- lubilidade de KIRK - OTHMER (8);

- utilizando o valor do coeficiente de partição obtido por BELTRAME et alii (5) a partir de seus dados cinéticos.

Estes valores foram substituídos na expressão (4.2) e os valores de k_1 assim determinados são mostrados na tabela a seguir:

	Este trabalho		BELTRAME et alii (5)	KOUDELKA (6)
Consideração para o cálculo de H	$H_{alc}^{NBD} = H_{\text{água}}^{NBD}$ (8)	H cinético (5)	-	-
Valor de H (60°C)	0,0423	0,0044	-	-
Valor de k_1 (60°C) (ml/gmol.s)	82,74	800	980	51,2

O valor de k_1 obtido a partir do coeficiente de partição cinético foi da mesma ordem de grandeza do de BELTRAME et alii (5), o que já era de certo modo esperado, visto o valor de H utilizado ter sido aquele encontrado por estes autores e dada a proximidade dos valores de k_1H .

Por outro lado, o valor de k_1 obtido a partir dos dados de solubilidade de KIRK-OTHMER (8) foi da mesma ordem de grandeza do de KOUDELKA (6), para uma concentração de NaOH igual a 0,1M.

A acentuada diferença entre os valores de k_1 calculados segundo as considerações anteriores, decorre dos distintos valores de H utilizados e reforça a importância da determinação rigorosa dos parâmetros citados (k_1 e H). Através do estudo cinético da reação em meio homogêneo, utilizando-se concentrações de NBD tais que a etapa 1 do mecanismo reacional continuasse como a limitante da taxa global (equação da taxa dada pela expressão (2.6)), o valor do parâmetro k_1 seria determinado, enquanto o valor de H seria obtido a partir da posterior combinação dos resultados dos estudos em meio homogêneo e heterogêneo.

5. CONCLUSÃO

A condensação aldólica do NBD, catalisada por NaOH em solução aquosa, foi estudada a 60°C, verificando-se que as frações mássicas de produto eram sensíveis ao tempo de residência e à concentração do catalisador, particularmente na faixa de 1 a 2% em peso.

Os resultados foram interpretados a partir de uma modelagem heterogênea, segundo a qual a reação se passava somente na fase aquosa sendo de primeira ordem em relação ao aldeído e ao NaOH. A equação da taxa da reação, baseada nesta modelagem, foi dada pela seguinte expressão:

$$(-r_1) = 3,5 C_1, \text{ org } C_2$$

O valor 3,5 corresponde ao produto k_1H , já que a determinação experimental destes parâmetros isoladamente não foi feita, e mostrou boa concordância com um valor da literatura.

6. BIBLIOGRAFIA

- MACHADO, M.C.E. - Estudo Cinético da Condensação Aldólica do n-Butiraldeído; Tese M.Sc., IQ/UF RJ, Rio de Janeiro, 1988.
- BELL, R.P. e SMITH, J.M., Deuterium Exchange in the Aldol Condensation of Acetaldehyde; J. Chem. Soc., Part. II, 1691-1696, 1958.
- BELTRAME, P.; Velocità de Aldolizzazione di Aldeidi Alifatiche in Processo Contínuo - Nota II; l'Aldeidi Butirica; Chimica e Industria, 40, 533-537, 1958.
- RUDAKOVA, S.E. e ZHARKOV, V.V.; A Spectrophotometric Study of the Mechanism of the Aldol Condensation of n-Butyraldehyde; Zhurnal Obshchei Khimii, 33 (11), 3617-3621, 1962.
- BELTRAME, P. et alii; Kinetics of the Heterogeneous Process of Base-Catalysed Aldol Condensation of n-Butyraldehyde in Water; Chimica e Industria, 55 (10), 785-788, 1973.
- KOUDELKA, L.; Aldol Condensation of Butanol in Alkaline Medium: Comparison of Kinetic Models; Chem. Zvesti, 38 (5), 637-647, 1984.
- PROKOPENKOVA, L.V. et alii; Study of the Aldol Condensation of n-Butyraldehyde in Aqueous and Water-Butanol Media; Zsv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 27 (4), 405-408, 1984.
- KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience, vol. 4, 1980.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao CEPG/UF RJ. Mariza Machado agradece ao CENPES/PETROBRÁS.

8. NOMENCLATURA

- NBD - n-butiraldeído
 EPA - 2-etil-2-hexenal (etilpropilacroleína)
 iBD - isobutiraldeído
 1 - NBD
 2 - NaOH
 4 - H₂O
 (-r₁) - taxa de consumo do NBD, por unidade de volume de fase aquosa
 C_i - concentração do componente i na fase aquosa na saída (gmol/ml)
 k_j - constante de velocidade da reação j do mecanismo reacional
 H - coeficiente de partição

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO E DO CONTEÚDO DE CROMO EM
CATALISADORES Ni-Cr/SiO₂ ANALISADOS POR XPS

. Lídia Chaloub Dieguez¹
. Martin Schmal²
. Sandra G. Carninero de Castro³

RESUMO

Catalisadores de níquel e níquel-cromo suportados em sílica foram analisados por XPS, procurando-se estimar a intensidade da interação metal-suporte em função do método de preparação, bem como avaliar o efeito do cromo. Os resultados mostram maior energia de ligação e maior intensidade Ni/Si para os catalisadores precipitados. Verifica-se que a adição de cromo modifica a intensidade XPS do níquel, mas não altera a energia de ligação. Os dados indicam que a interação níquel-cromo não é intensa, e a interação níquel-sílica não é modificada pela presença de cromo.

ABSTRACT

Nickel e nickel-chromium supported on silica were analysed by XPS. The interaction metal-support for different preparation method as well as the effect of chromium were analysed. Results show that higher binding energy and intensity Ni/Si were obtained for precipitated catalyts. Addition of chromium modify the intensity XPS of nickel, but no change were observed in binding energy. Results show that the interaction nickel-chromium is not strong, and the addition of chromium doesn't modify the interaction of nickel-silica.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores de níquel suportado em sílica têm sido preparados por vários métodos, produzindo catalisadores com ampla variação de propriedades. Os métodos de preparação mais utilizados incluem a precipitação e troca de íons, bem como a impregnação. A intensidade da interação da sílica com o precursor de níquel depende do método de preparação. Interação precursor-suporte tem sido identificada em vários estudos, principalmente quando a preparação envolve a precipitação, devido à formação de silicato de níquel (1).

A literatura menciona vários aditivos para catalisadores de níquel. No entanto, poucos resultados são disponíveis em relação ao efeito do cromo

¹ Engenheira Química, M. Sc., Professor Assistente COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química.

² Engenheiro Químico, Dr. Ing., Professor Titular EQ/COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química.

³ Bacharel em Física, D. Sc., Professor Assistente Doutor, Instituto de Física - UNICAMP.

em catalisadores de níquel (2-5). A maioria dos trabalhos apresentados, referem-se a catalisadores níquel-cromo não suportados. O papel do cromo pode ser múltiplo, atuar como promotor estrutural e/ou químico. O efeito do cromo em catalisadores de níquel, pode estar relacionado com modificações na reatividade entre o suporte e o precursor metálico, inibindo ou promovendo a redução do níquel.

A espectroscopia de foto-elétrons excitada por raios-X (XPS) é uma das principais técnicas para estudar a estrutura da superfície de catalisadores (6-8). A técnica permite identificar o estado químico e as concentrações relativas dos elementos na superfície. Além da análise elementar, outra informação obtida por XPS, deve-se ao efeito do deslocamento químico. Alterações na interação metal-suporte, decorrentes de mudanças na técnica de preparação, podem ser avaliadas comparando o deslocamento da energia de ligação dos elementos.

O presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades estruturais dos catalisadores Ni-Cr/SiO₂ por XPS, verificando as possíveis mudanças que podem ocorrer no catalisador Ni/SiO₂, com a adição de cromo. Catalisadores com concentração de níquel constante e com diferentes teores de cromo, foram preparados por precipitação e por diferentes procedimentos de impregnação. Os catalisadores foram preparados por diferentes métodos, para avaliar os efeitos da preparação e conteúdo de cromo, na intensidade da interação níquel-suporte e na dispersão do níquel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados com soluções de Ni(NO₃)₂·6H₂O e Cr(NO₃)₃·9H₂O. O suporte utilizado foi sílica comercial com área específica de 240 m²/g e volume de poros de 2.3 cm³/g. Os catalisadores preparados, por impregnação seca ou por precipitação com NH₄OH, foram secos a 110°C por 12 horas e calcinados a 500°C por 5 horas. Alguns catalisadores foram recalcinados a 700°C por 5 horas.

Foram preparados catalisadores contendo 10% de Ni e com teores de cromo variando de 0 a 4%. Preparou-se também amostras contendo apenas cromo. Os catalisadores com 10%Ni e 1%Cr foram preparados por co-impregnação e re-impregnação. Em relação a re-impregnação, foram preparados a re-impregnação de cromo em Ni/SiO₂ e também a re-impregnação de níquel em Cr/SiO₂. Nas impregnações consecutivas, os catalisadores foram também calcinados após a primeira impregnação. A Tabela 1 mostra os diferentes procedimentos utilizados na preparação.

Tabela 1 - Catalisadores preparados

CATALISADOR (a)	% Cr	PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO
Ni/SiO ₂	-	impregnação seca
Ni-Cr/SiO ₂	1 e 2 (b)	co-impregnação
Cr(Ni)/SiO ₂	1	re-impregnação de Cr em Ni/SiO ₂
Ni(Cr)/SiO ₂	1	re-impregnação de Ni em Cr/SiO ₂
Ni/SiO ₂	-	precipitação
Ni-Cr/SiO ₂	1, 2 (b) e (4)	co-precipitação
Cr/SiO ₂	1, 2 e 4	precipitação

(a) Todos os catalisadores de Ni e Ni-Cr contêm 10% Ni. Calcinação a 500°C.

(b) Calcinações também a 700°C.

2.2 - Composição química e característica textural

As determinações de área específica foram feitas por adsorção física de N₂, utilizando equipamento CG-2000. A área específica total foi calculada a partir das isotermas de N₂ a 77°K pelo método B.E.T. O tratamento das amostras foi feito com N₂ a 180°C por 2 horas.

As análises de composição química foram feitas por absorção atômica em aparelho VARIAN AA-155.

2.3 - Medidas de XPS

A técnica XPS, fundamentalmente mede a energia cinética dos elétrons emitidos pela amostra quando excitada por raios-X. Apesar da penetração dos raios-X na amostra ser da ordem de alguns microns, a profundidade efetiva analisada é determinada pelo livre caminho médio dos fotoelétrons. A técnica é sensível ao estado químico do elemento, refletido na energia de ligação, e sensível à superfície. A profundidade da análise é de 20-30 Å.

As medidas de XPS foram realizadas num espectrômetro ESCA-36 da McPherson Co., usando como excitação AlK_α. A função de trabalho do espectrômetro foi determinada ajustando em 84.0 eV a energia da linha Au 4f^{7/2}. O carregamento apresentado pelas amostras isolantes foi levado em consideração, adotando como referência interna a energia de ligação do Si2p igual a 103.4 eV. As curvas experimentais obtidas foram ajustadas a gaussianas teóricas, obten-

do-se a energia relativa ao centróide e as áreas são utilizadas para determinar as razões de intensidades Ni/Si e Cr/Si.

Todas as amostras foram analisadas após a etapa de calcinação, e portanto, correspondem aos precursores na forma oxidada. As análises de XPS foram medidas à temperatura ambiente, e a pressão na câmara de amostras manteve-se em torno de 10⁻⁷ torr. Cada amostra foi medida pelo menos três vezes e a incerteza nas energias de ligação é de 0.2 eV, enquanto as razões de intensidades apresentam incerteza de ±15%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de absorção atômica mostram que para todos os catalisadores, os teores metálicos são bem próximos dos valores nominais das preparações.

Os catalisadores de Ni e Ni-Cr apresentam área específica de 200 m²/g. A adição de níquel reduz a área em relação ao suporte (240 m²/g), mas a presença de cromo não modifica a área específica do catalisador Ni/SiO₂. Verifica-se que variações no procedimento de preparo, não altera a área específica dos catalisadores.

Os espectros de XPS dos catalisadores, foram comparados com os espectros de amostras padrão de compostos de níquel e cromo mencionados na literatura (9,10).

A Tabela 2 mostra a energia de ligação da linha 2p^{3/2} do Ni e a largura a meia altura dos catalisadores empregados neste trabalho. A forma do espectro e as energias características do níquel, bem como do oxigênio, indicam que a principal espécie de níquel nos catalisadores impregnados é NiO. No entanto, para Ni-2%Cr impregnado verifica-se que aumento da temperatura de calcinação (500 para 700°C), aumenta a energia do níquel, indicando maior interação níquel-suporte. Para os catalisadores precipitados, a energia do níquel é intermediária aos valores correspondentes ao óxido de níquel e silicato de níquel. Os resultados indicam que na precipitação ocorre maior interação metal-suporte e óxido de níquel não é a forma química dominante.

A energia de ligação do níquel correspondente ao NiO é de 854.6 eV, e ao NiSiO₃ de 856.7 eV. Para todas as amostras analisadas a energia da linha 01s^{1/2} foi de 532.0 eV, no entanto, para os catalisadores precipitados observa-se uma segunda linha de oxigênio em 530.0 eV.

As análises de XPS não detectaram cromo nas amostras impregnadas. As amostras precipitadas com 2 e 4%Cr apresentam energia de ligação do nível Cr2p^{3/2} de 576.7 eV, largura de 3.7 eV, separação spin-orbita de 9.7 eV e

intensidades relativas $2p^{1/2}$ para $2p^{3/2}$ de 0.5. Os parâmetros XPS mencionados, indicam que o cromo encontra-se no estado de oxidação três.

Tabela 2 - Energias de ligação dos catalisadores

CATALISADOR	IMPREGNAÇÃO		PRECIPITAÇÃO	
	E_{Ni}^* (eV)	LARGURA (eV)	E_{Ni}^* (eV)	LARGURA (eV)
Ni	854.9	3.7	855.7	3.8
Ni-1% Cr	854.8	3.8	856.0	4.0
Ni (1% Cr)	855.0	3.7	-	-
1%Cr (Ni)	854.8	3.8	-	-
Ni - 2%Cr	855.0	4.0	855.4	3.9
Ni-2% Cr (Tc = 700°C)	855.4	3.7	855.4	4.0
Ni - 4% Cr	-	-	855.4	4.0

* A incerteza nas energias de ligação é de ± 0.2 eV.

Os resultados de XPS dos catalisadores Ni-Cr mostram que a presença de cromo, praticamente não altera a energia de ligação do níquel (incerteza ± 0.2 eV). Portanto, os dados indicam que a técnica de XPS não identificou interação significativa entre níquel e cromo.

A Tabela 3 apresenta as razões de intensidade Ni/Si e Cr/Si para os diversos catalisadores. Verifica-se que na impregnação o sinal do níquel é menor, em relação aos catalisadores precipitados, e cromo não é detectado.

A Figura 1 mostra os espectros de XPS obtidos para os catalisadores impregnados Ni/SiO₂ e Ni-1%Cr/SiO₂. Comparando os catalisadores impregnados, verifica-se que a adição de cromo diminui a intensidade XPS do níquel, sugerindo dois prováveis modelos de interação:

- i) cobertura parcial do NiO por CrO_x;
- ii) aumento do tamanho das partículas de NiO.

As variações observadas na razão de intensidade Ni/Si, ao variar a ordem de adição de cromo, mostram que o decréscimo de intensidade do níquel é maior quando cromo é re-impregnado em Ni/SiO₂ (1%Cr(Ni)), diminuindo o efeito na co-impregnação (Ni-1%Cr), e finalmente não apresentando altera-

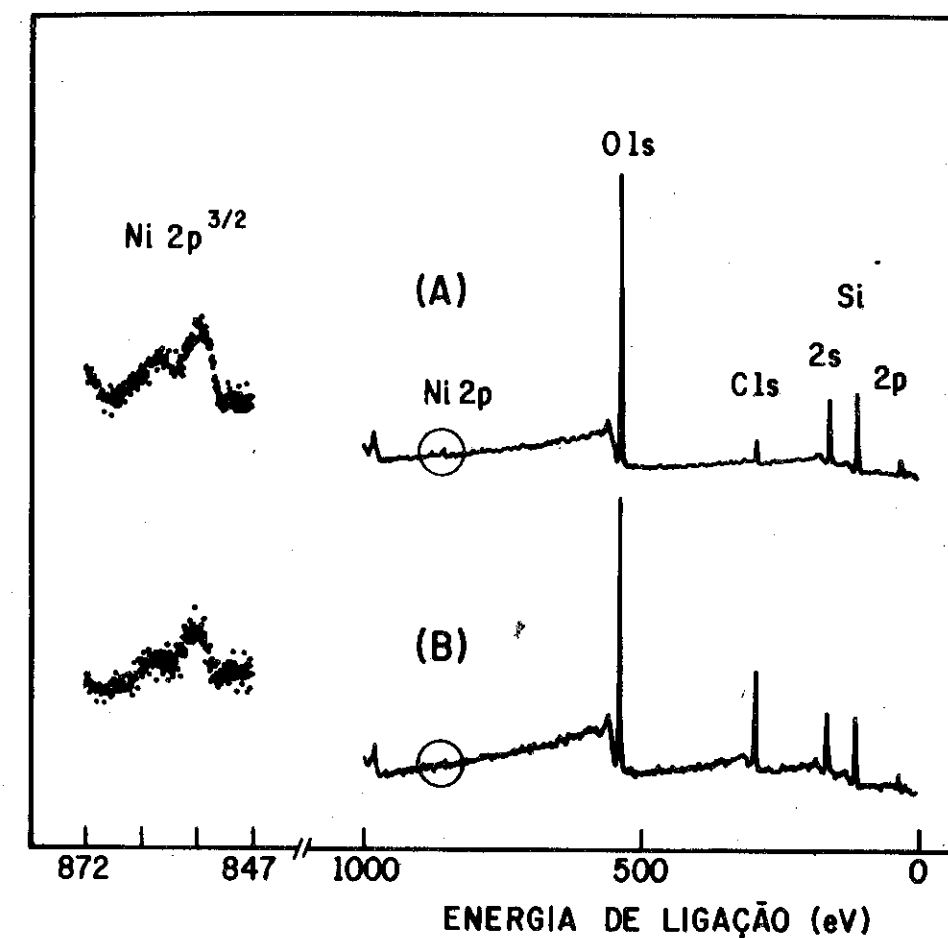


Figura 1 - Espectros de XPS dos catalisadores impregnados Ni/SiO₂ e Ni-Cr/SiO₂. (A) Ni e (B) Ni-1%Cr

ção em relação ao níquel puro, quando níquel é re-impregnado em Cr/SiO_2 (Ni(1\%Cr)). Os resultados indicam que as variações de intensidade do níquel, em função da ordem de adição do cromo são consistentes com o modelo de cobertura do níquel pelo cromo.

Tabela 3 - Intensidades relativas dos catalisadores

C A T A L I S A D O R	IMPREGNAÇÃO	PRECIPITAÇÃO	
	Ni/Si	Ni/Si	Cr/Si
Ni	0.12	0.35	-
Ni-1%Cr	0.07	0.26	-
Ni (1% Cr)	0.11	-	-
1% Cr (Ni)	0.05	-	-
Ni-2% Cr	0.09	0.61	0.23
Ni-2%Cr (Tc = 700°C)	0.07	0.58	0.19
Ni-4%Cr	-	0.70	0.32
2%Cr	-	-	0.11
4%Cr	-	-	0.18

* A incerteza nas razões de intensidades é de $\pm 15\%$.

Para os catalisadores precipitados verifica-se que 1%Cr diminui a intensidade do níquel, em relação ao Ni/SiO_2 . No entanto, aumentando o teor de cromo observa-se aumento no sinal de níquel (Figura 2). Verifica-se também que o sinal de cromo é maior nos catalisadores Ni-Cr, em comparação com as amostras contendo apenas cromo (Figura 3). O fato de que acima de certo teor as intensidades de Ni e Cr aumentam, pode ser interpretado como segregação na superfície. Mudanças na razão de intensidade XPS, acima de certo teor da fase ativa são mencionadas na literatura (11, 12).

4. CONCLUSÕES

O catalisador Ni/SiO_2 precipitado apresenta maior intensidade de níquel na superfície e maior energia de ligação. Portanto, as análises de XPS preveem menor redutibilidade e menor tamanho de partícula de NiO para Ni/SiO_2 preparado por precipitação.

Os resultados de XPS dos catalisadores Ni-Cr mostram que cromo não al-

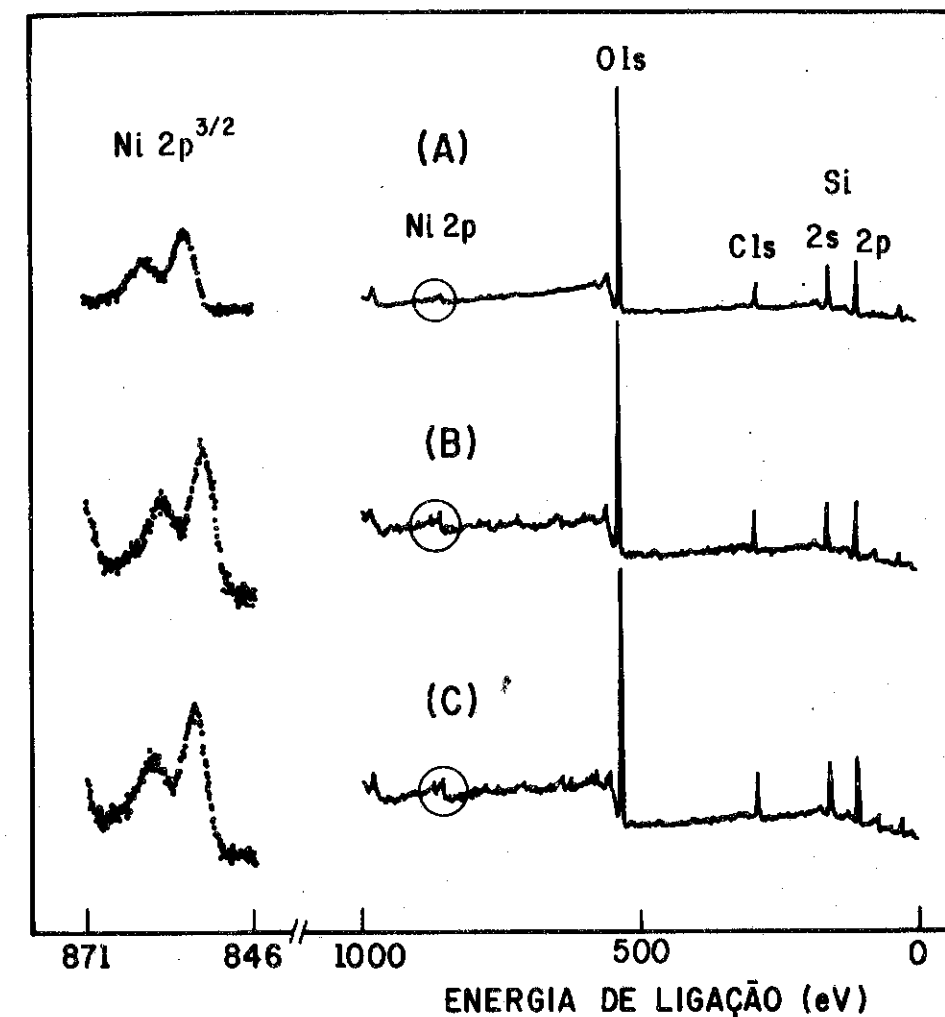


Figura 2 - Espectros de XPS dos catalisadores precipitados Ni - Cr/Si O₂.

(A) Ni - 1%Cr ; (B) Ni - 2%Cr e (C) Ni - 4% Cr.

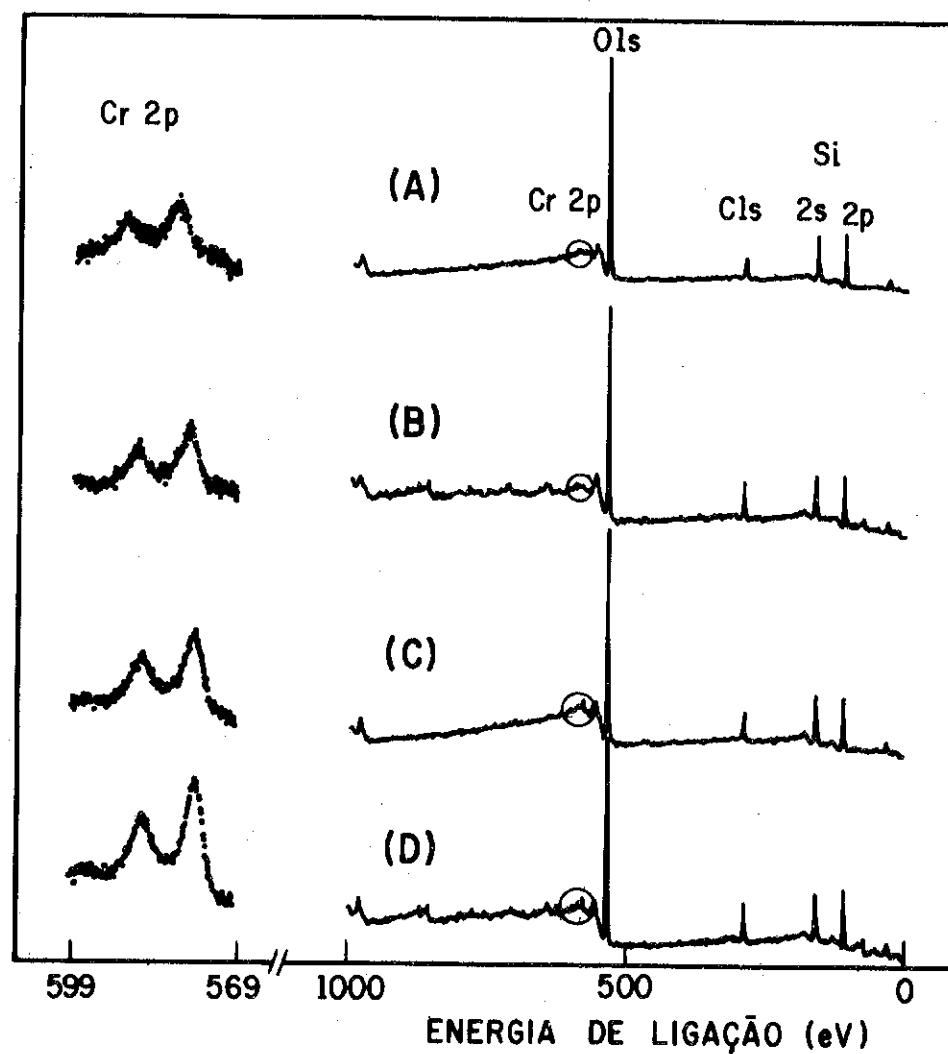


Figura 3 - Espectros de XPS dos catalisadores precipitados Cr/SiO₂ e Ni-Cr/SiO₂.
 (A) 2% Cr ; (B) Ni - 2% Cr ; (C) 4% Cr ;
 (D) Ni - 4% Cr.

tera a energia de ligação do níquel, indicando que a interação níquel-cromo não é intensa e cromo não modifica a interação níquel-suporte. Portanto, os resultados sugerem que o grau de redução do níquel nos catalisadores Ni-Cr será semelhante ao obtido para Ni/SiO₂.

A localização do cromo em relação às partículas de níquel, não pode ser definida apenas com a técnica de XPS. Os resultados mencionados sugerem inicialmente como modelo de interação, a cobertura parcial do NiO por CrO_x.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) COENEN, J.W.E., Preparation of Catalysts II, Ed. Delmon, Jacobs e Poncelet, Elsevier, 89-108, 1979.
- (2) DEREN, J., RUSSEK, B., NOWOTNY, J., RÖG, G, e SŁOCZYNSKI, J., Journal of Catalysis 34, 124-131, 1974.
- (3) MARGINEANU, P. e OLARIU, A., Journal of Catalysis 8, 359-367, 1967.
- (4) SZILAGYI, T., PRALIAUD, H., PRIMET, M. e MARTIN, G.A., Applied Catalysis 11, 235-250, 1984.
- (5) BONNIER, J.M., DAMON, J.P. e MASSON, J., Applied Catalysis 42, 285-297, 1988.
- (6) SHALVOY, R.B. e REUCROFT, Journal Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 12, 351, 1977.
- (7) FUNG, S.C., Journal of Catalysis, 58, 351, 1979.
- (8) BRUNDLE e BACKER, Electron Spectroscopy - Volume 2, Academic Press, 1978.
- (9) SHALVOY, R.B. e REUCROFT, P.J., Journal of Catalysis, 56, 336, 1978.
- (10) CIMINO, A., DE ANGELIS, B.A., LUCHETTI, A. e MINELLI, G., Journal of Catalysis, 45, 316, 1976.
- (11) GAJARGO, P., PIROTTE, D., DEFOSSÉ, C., GRANGE, P. e DELMON, B., Journal Electron Spec. and Rel. Phen., 17, 121-135, 1979.
- (12) CHIN, L.R. e HERCULES, M.D., Journal of Catalysis 74, 121-128, 1982.

vos hidróxidos. Após precipitação, os catalisadores foram secos em estufa aerada a 110°C por 12 horas e calcinados a 500°C por 5 horas. Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação os catalisadores foram recalcinados a 700°C por 5 horas. Os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio, numa taxa de aquecimento de 3°C/min, até à temperatura de 430°C. A vazão de hidrogênio utilizada, corresponde a uma velocidade espacial volumétrica de 1000 h⁻¹, e o tempo de redução a 430°C foi de 15 horas.

2.2 Composição química e característica textural

As determinações da área específica foram feitas por adsorção física de nitrogênio, utilizando equipamento CG-2000. A área específica total foi calculada a partir das isotermas de N₂ a 77°K pelo método B.E.T. O tratamento das amostras foi feito com nitrogênio a 180°C por 2 horas.

As análises de composição química foram feitas por absorção atômica, em aparelho VARIAN AA-173.

2.3 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram feitas em equipamento Phillips PW 1130/60, utilizando radiação CoK_α.

As amostras foram analisadas após a etapa de calcinação, e portanto, correspondem aos precursores na forma oxidada.

A determinação do tamanho médio dos cristalitos de óxido de níquel foi baseada no alargamento do pico de difração, usando a equação de Scherrer

$$\bar{d} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

onde λ - é o comprimento de onda da radiação utilizada (para Co o valor de λ é 1.789 Å°);

K - é uma constante cujo valor depende da forma da partícula e do método usado para determinar a largura do pico;

θ - ângulo de difração, em radiano

β - largura em radiano do pico após correção do alargamento intrínseco do equipamento.

Para largura do pico medida a meia altura e considerando partícula esférica, o valor da constante K utilizado é 0.9. O alargamento do pico de difração devido ao instrumento, foi determinado utilizando uma amostra de α -Al₂O₃ (dp = 0.3μ) nas mesmas condições de análise dos ca-

talisadores. A amostra é adequada por apresentar grandes cristais e maior intensidade de difração em distâncias interplanares bem próximas ao óxido de níquel.

2.4 Adsorção química por volumetria

Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de H₂ e O₂, usando um equipamento convencional de volumetria. Os dados de quimissorção de H₂ foram obtidos a temperatura ambiente, após redução "in situ" e subsequente evacuação na temperatura de redução de 430°C. As isotermas foram obtidas entre 5 e 30 mmHg, sendo a monocamada estimada por extrapolação à pressão nula. (Uma estequiometria H/Ni₃ = 1 foi usada nos cálculos.) A primeira isoterma corresponde à adsorção total de H₂. Após evacuação da amostra por 1 hora à temperatura ambiente, determina-se a segunda isoterma, que corresponde ao H₂ fracamente adsorvido (reversível). A diferença entre as duas isotermas representa o H₂ fortemente adsorvido, que corresponde à fração não removida do catalisador após evacuação.

Após as medidas de quimissorção de H₂, faz-se vácuo no sistema e a amostra é novamente reduzida nas mesmas condições anteriores. Após evacuação na temperatura de redução, a isoterma de O₂ total é determinada à -78°C usando um banho com acetona e gelo seco. Após a isoterma de O₂, faz-se novamente vácuo na amostra, para determinar o grau de redução do níquel. O procedimento consiste em injetar uma pressão de oxigênio, aquecer a amostra a 500°C e manter nesta temperatura até cessar o consumo de oxigênio. O consumo total de O₂ é determinado pela soma do O₂ quimissorvido com o consumido a 500°C.

A determinação do grau de redução requer que a estequiometria do óxido formado seja conhecida. Para o níquel a estequiometria de oxidação é simples, e o grau de redução é calculado comparando o consumo total de O₂ com a quantidade necessária para oxidar todo níquel a NiO(12). Entretanto, para cromo a estequiometria não é simples podendo ocorrer várias reações. Análise por espectroscopia de refletância difusa (DRS) mostra que o estado de oxidação do cromo, predominante nos precursores calcinados a 500°C, é Cr(VI) (13). A literatura (14) menciona que a redução com H₂ leva a diferentes estados de oxidação para os íons cromo, Cr(VI) até Cr(II). Para determinar o grau de redução do níquel no catalisador Ni-Cr, amostra contendo apenas cromo foi analisada, para descobrir o consumo de O₂ referente a reoxidação do cromo reduzido. Foi considerado que a redução do cromo não é alterada na presença de níquel.

2.5 Medida de atividade catalítica

O objetivo principal é utilizar a reação de hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa, para avaliar o desempenho do catalisador Ni-Cr/SiO₂ em relação ao Ni/SiO₂.

Uma descrição detalhada das características de construção e operação da unidade utilizada pode ser vista na referência (15). As condições de operação utilizadas foram mantidas constantes, exceto a velocidade mássica do crotonaldeído, para comparar os catalisadores na mesma faixa de conversão; eliminando assim variações de seletividade induzidas por conversões variáveis.

Nas medidas de atividade foram utilizados 150 mg de catalisador. Antes de cada teste de hidrogenação, o catalisador era reduzido "in situ", nas condições mencionadas na preparação das amostras. A reação foi conduzida a 4 atm e a temperatura do leito catalítico foi mantida em 200°C. Utilizou-se uma mistura hexano/crotonaldeído na proporção volumétrica de 10/1, e uma relação molar H₂/crotonaldeído de 1,6.

Pequenas alíquotas eram retiradas periodicamente do sistema e imediatamente analisadas por cromatografia gasosa em equipamento VARIAN-modelo 3300, com detector de ionização de chama. Foi utilizada uma coluna CARBOWAX-20M, sobre Chromosorb W com 4,5 m de comprimento e diâmetro de 1/8". Os compostos detectados foram butiraldeído, butanol, crotonaldeído não reagido e o solvente hexano, além de traços de compostos não identificados, que não ultrapassaram a 0,2% em peso.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a composição química e a área específica dos catalisadores empregados. Verifica-se que a adição de níquel reduz a área específica em relação ao suporte (240m²/g). Entretanto, isto é principalmente devido à modificação na densidade do catalisador do que a uma mudança do suporte na preparação. Observa-se também que aumento da temperatura de calcinação não modifica a área específica do catalisador Ni-Cr/SiO₂. As análises de absorção atômica mostram que os teores metálicos são próximos dos valores nominais das preparações.

Tabela 1 - Composição química e área específica dos catalisadores

CATALISADOR	%Ni	%Cr	S(m ² /g)
Ni/SiO ₂ ^(a)	10.0	-	209
Ni-Cr/SiO ₂ ^(a)	9.7	1.8	199
Ni-Cr/SiO ₂ ^(Tc=700°C)	9.7	1.8	194
Cr/SiO ₂ ^(a)	-	1.9	240

(a) - As amostras foram calcinadas a 500°C por 5 horas

As análises de difração de raios-X mostram apenas as raíes características do NiO. Óxido de cromo não é detectado e a sílica não apresenta cristalinidade. A Tabela 2 mostra os valores obtidos para o tamanho do cristalito de óxido de níquel para os catalisadores de níquel e níquel-cromo. A determinação do tamanho médio do óxido de níquel foi feita nas raíes de maior intensidade, que correspondem as distâncias interplanares de 2.41 e 2.09 Å, e aos planos (111) e (200) respectivamente.

Tabela 2 - Tamanho médio do cristal de NiO determinado por raio-X

CATALISADOR	H _{Ni(200)} [*] (mm)	dp _{Ni(111)} (Å)	dp _{Ni(200)} (Å)
Ni/SiO ₂	73	148	146
Ni-Cr/SiO ₂	61	165	151

* H_{Ni(200)} corresponde a altura do pico de difração de maior intensidade

Os resultados de raios-X indicam que, dentro da precisão das análises de raios-X, o promotor cromo não altera o tamanho dos cristais de óxido de níquel. Os tamanhos dos cristalitos de óxido de níquel calculados pelas larguras dos picos correspondentes aos planos (111) e (200) são semelhantes, indicando que os cristalitos são aproximadamente esféricos. A intensidade da difração no catalisador Ni-Cr/SiO₂ é menor que na amostra Ni/SiO₂, o que pode implicar na presença de uma fração de níquel em estado amorfo ou em menores cristais não detectáveis por raios-X.

A Tabela 3 apresenta os resultados das adsorções de H₂ e O₂. Análise da amostra Cr/SiO₂, indica que não ocorre quimissorção de H₂ no cromo e nem no suporte. Portanto, no catalisador Ni-Cr/NiO₂ foi admitido que a adsorção de H₂ ocorre apenas nas partículas de níquel.

Tabela 3 - Resultados das adsorções de H₂ e O₂

CATALISADOR	N _{H2,TOTAL} (μmol/gcat)	N _{H2,TOTAL} ^(a) N _{H2,REV}	N _{O2} ^(a) N _{H2,TOTAL}	S _{Ni} ^(c) (m ² /gcat)
Ni/SiO ₂ (b)	73	2.8	1.8	5.8
Ni-Cr/SiO ₂ (b)	45	2.9	1.3	3.5
Ni/SiO ₂ (Tc=700°C)	31	-	-	2.4
Ni-Cr/SiO ₂ (Tc=700°C)	18	-	-	1.4

(a) - Relação calculada na pressão de equilíbrio nula em relação ao Ni

(b) - Catalisadores calcinados a 500°C

(c) - Calculada com o H₂ total quimissorvido

A relação entre as adsorções de O₂ e H₂ para o catalisador Ni-Cr/SiO₂ é referente ao níquel. Para calcular a relação, a quimissorção de O₂ relativa ao cromo, medida para a amostra Cr/SiO₂, foi subtraída do valor total obtido para o catalisador Ni-Cr/SiO₂. O valor encontrado para o catalisador Ni/SiO₂, concorda com o obtido por MULLER (16) para as mesmas temperaturas das isotermas de adsorção. Para o catalisador Ni-Cr/SiO₂ a relação diminui, indicando que cromo modifica as propriedades de quimissorção do níquel. O resultado pode ser uma indicação de interação níquel-cromo, uma vez que cromo não adsorve H₂ e a adsorção de O₂ referente ao cromo foi descontada.

A área de níquel é normalmente calculada com o H₂ total quimissorvido. O objetivo de determinar o H₂ reversível foi verificar se a presença de cromo modificava as intensidades das adsorções reversível e irreversível do H₂ no níquel. Para o percentual de cromo estudado, verifica-se que cromo não altera as intensidades de adsorção do H₂.

Verifica-se na Tabela 3 que a adsorção de H₂ no catalisador Ni-Cr/SiO₂ diminui em relação ao catalisador de referência Ni/SiO₂. O resultado é observado para as temperaturas de calcinação de 500 e 700°C. A localização do cromo em relação as partículas de níquel não pode ser estabelecida diretamente com os resultados de adsorção. Entretanto, a verificação que a adsorção de H₂ diminui com a presença de cromo, sugere que uma fração do cromo localiza-se sobre a superfície do níquel. O decréscimo da área metálica, também poderia ser interpretado como decor-

rente do enfraquecimento da adsorção de H₂, provocado por interação níquel-cromo, causando aumento aparente da partícula de níquel, ou provocar aumento real da partícula. Entretanto, em relação a força de adsorção, os resultados mostram que a presença de cromo não altera as intensidades das adsorções reversível e irreversível do H₂ no níquel, em relação ao catalisador Ni/SiO₂. Os resultados de raios-X indicam que cromo não altera o tamanho dos cristais de óxido de níquel. Portanto, os resultados indicam como modelo de interação mais provável, a cobertura parcial das partículas de níquel por óxido de cromo.

A Tabela 4 mostra a percentagem de redução do níquel para os catalisadores Ni/SiO₂ e Ni-Cr/SiO₂ calcinados a 500 e 700°C. Verifica-se que o grau de redução do níquel no catalisador Ni-Cr/SiO₂ calcinado a 500°C, não é modificado em relação ao catalisador Ni/SiO₂. O grau de redução dos catalisadores de níquel não é modificado com o aumento da temperatura de calcinação. Entretanto, para o catalisador níquel-cromo, aumentando a temperatura de calcinação verifica-se diminuição nítida na redução do níquel. O efeito está relacionado com a presença de cromo no catalisador e condição de calcinação mais severa. Para Ni/SiO₂ o aumento da temperatura de calcinação não modifica a interação níquel-suporte, no entanto na presença de cromo, calcinação mais drástica aumenta a interação níquel-suporte. É também possível que durante a etapa de calcinação, ocorra a formação de óxido misto, como NiO-Cr₂O₃, dificultando a redução.

Tabela 4 - Percentagem de redução do níquel

CATALISADOR	N _{O2,Ni-Cr} (μmol/gcat)	N _{O2,REF.ao Ni} (μmol/gcat)	% REDUÇÃO do Ni
Ni/SiO ₂ (a)	-	554	65
Ni-Cr/SiO ₂ (a)	694	526	64
Ni/SiO ₂ (Tc=700°C)	-	499	59
Ni-Cr/SiO ₂ (Tc=700°C)	388	388	47

(a) - Catalisadores calcinados a 500°C

A Tabela 5 apresenta os resultados da atividade intrínseca e da seletividade em relação a formação de butanol, para os catalisadores Ni/SiO₂ e Ni-Cr/SiO₂. A velocidade espacial mássica do crotonaldeído foi alterada e as demais condições de reação fixadas, para avaliar o efeito do cromo na seletividade à conversão constante. Verifica-se que a reação de hidrogenação do crotonaldeído é alterada na presença de cromo. A

adição de cromo ao níquel, aumenta a taxa de hidrogenação do crotonaldeído e diminui a seletividade do butanol, em relação ao catalisador de referência Ni/SiO₂. Aumentando a temperatura de calcinação do catalisador Ni-Cr/SiO₂, verifica-se que a seletividade do butanol aumenta em relação à calcinação a 500°C, e é semelhante a seletividade obtida para Ni/SiO₂. Estes resultados sugerem que calcinação mais drástica diminui o efeito do cromo no catalisador.

Tabela 5 - Resultados da hidrogenação do crotonaldeído para níquel e níquel-cromo suportados em sílica

CATALISADOR	VEL. MÁSSICA (b) CROTONALDEÍDO (h ⁻¹)	% CONVERSÃO	$r \times 10^2$ (g mol/hm ² _{Ni})	S _{NBA}
Ni (a)	114	38	10.7	0.14
Ni-Cr (a)	190	35	27.5	0.01
Ni-Cr (Tc=700°C)	38	37	14.5	0.16

(a) - Calcinação a 500°C

(b) - Condições reação: p = 4atm, T_r = 200°C, n_{H₂}/n_{CROT} = 1.6, hexano/crotonaldeído = 10 (em volume)

Condições ativação: taxa 3°/min, T = 430°C por 15 horas

Os resultados deste estudo sugerem que a presença de cromo aumenta a constante de adsorção do crotonaldeído, aumentando a taxa de hidrogenação e diminuindo os sítios catalíticos acessíveis ao aldeído saturado, e portanto, reduzindo a taxa de hidrogenação da carbonila. Aparentemente quando a calcinação não é drástica, os efeitos geométricos de diluição poderiam ser considerados responsáveis pelos efeitos observados.

4. CONCLUSÕES

A adição de cromo não altera o grau de redução do níquel para o catalisador calcinado a 500°C. No entanto, com calcinação mais drástica a presença de cromo diminui a redução do níquel. Os resultados de adsorção mostram que cromo diminui a área metálica do níquel. As análises de raios-X indicam que o tamanho do cristal de níquel não é modificado pelo aditivo cromo. Os resultados de adsorção de H₂ e raios-X indicam como modelo mais provável de interação a cobertura parcial do Ni por CrO_x.

A reação de hidrogenação do crotonaldeído é alterada pelo aditivo cromo. A adição de cromo modifica as propriedades catalíticas do níquel, inibindo a hidrogenação da carbonila. Os resultados sugerem que o cromo modifica as propriedades de adsorção, alterando a atividade e seletividade

de da reação. O efeito do cromo depende das condições de preparo do catalisador. Em particular, a temperatura de calcinação é um parâmetro importante. Os resultados mostram que o efeito do cromo de diminuir a hidrogenação da carbonila é eliminado com aumento da temperatura de calcinação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DEREN, J., RUSSE, B., NOWOTONY, J., ROG, G. e SLOCZYNSKI, J., *Journal of Catalysis* 34, 124-131, 1974.
- MARGINEAU, P. e OLARIU, A., *Journal of Catalysis* 8, 359-367, 1967.
- SZILAGYI, T., PRALIAUD, H., PRIMET, M. e MARTIN, G.A., *Applied Catalysis*, 11, 235-250, 1984.
- BONNIER, J.M., DAMON, J.P. e MASSON, J., *Applied Catalysis* 42, 285-297, 1988.
- ALMEIDA, J.L.G., *Tese de mestrado COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, junho de 1983.
- IOFFE, I.I. et alii, *Chemical Abstract* 98, 4176 h, 1983.
- RUSSELL, T.W., DUNCAN, D.M. e HANSEN, S.C., *Journal Org. Chemical*, 42(3), 551, 1977.
- NIKlasson, C. e SMEDLER, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 403-410, 1987.
- MACHO, V. e POLIEVKA, M., *Chemical Abstract*, 71, 60372g, 1969.
- RYLANDER, D.N., *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, New York, 1979.
- SMEDLER, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2023-2030, 1988.
- BARTHOLOMEW, C.H. e FARRAUTQ, R.J., *Journal of Catalysis*, 45, 41-53, 1976.
- DIEGUEZ, L.C., *Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, 1989.
- GROENEVELD, C. et alii, *Journal of Catalysis*, 59, 1953, 1979.
- HENRIQUES, C.A., *Tese de M.Sc. COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, 1985.
- MULLER, J., *Journal of Catalysis* 6, 50, 1966.

. R. Swarnakar¹
 . J. Barrault²
 . M. F. Fossy

RESUMO

Foi estudado a desidrogenação de isopropanol sobre catalisadores de cobre suportado sobre óxidos redutíveis. Sete catalisadores de cobre (~10% em peso) sobre os suportes: ZnO, Nb₂O₅, TiO₂, TiO₂(β), MnO₂, MnO e MnO* (obtido a partir de MnCO₃), foram preparados por impregnação. Considerou-se que a redução em estágios das amostras de cobre/suporte, observada nas curvas de redução a temperatura programada (TPR) entre 25-450°C, foi devido a formação de diferentes espécies de cobre sobre o suporte. A influência dos suportes na redutibilidade dos catalisadores apresentou a seguinte ordem: MnO₂ > MnO* > MnO > Nb₂O₅ > ZnO > TiO₂(β). Nas amostras de óxido de cobre suportado sobre MnO₂ e MnO houve redução também dos suportes. A atividade dos catalisadores na desidrogenação de isopropanol mostrou estar relacionada com a ordem de redutibilidade das amostras de cobre/suporte exceto no caso de MnO₂ como suporte.

ABSTRACT

The dehydrogenation of isopropanol on copper supported on reducible oxides is studied in the present work. Seven catalysts of copper (10% nominal weight) on the supports: ZnO, Nb₂O₅, TiO₂, TiO₂(β), MnO₂, MnO and MnO* (obtained from MnCO₃), were prepared by wet impregnation method. Observed stepwise reduction of CuO/support samples in the temperature programmed reduction (TPR) profiles between 25 and 450°C is considered due to the formation of different copper species on the support. The effect of the supports in terms of the reducibility of CuO/support samples is found to be in the order: MnO₂ > MnO* > MnO > Nb₂O₅ > ZnO > TiO₂ > TiO₂(β). The MnO and MnO supported copper oxide samples showed the reduction of the supports too. The dehydrogenation of isopropanol activity of the catalysts is observed to be related with the order of the reducibility of the CuO/support samples except for the MnO₂ support.

1. INTRODUCTION

Catalytic activity and selectivity of a metal can be modified, when it is deposited on a support, due to the existence of metal support interaction (MSI), apart from the factors like particle size (1, 2). Using modern experimental techniques and instruments, recent research works have been made to find out evidences for the explanations of MSI, based on electronic and geometric models (3, 4). Group VIII and other transition metals supported on oxidic carriers have been studied for the existence

1, 3 Professors, Departamento de Eng. Química, C.C.T., Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande (PB).

2 Dr., Professor and Scientist, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers, Poitiers (France).

of MSI. (5, 6). The objective of the present work has been to investigate the influence of different redox supports on the activity of copper catalyst using dehydrogenation of isopropanol as a model reaction for the activity measurements.

2. EXPERIMENTAL2.1 - Catalyst preparation

The catalyst samples containing 10% Cu (nominal composition by weight) on the supports: ZnO, Nb₂O₅, TiO₂, TiO₂(β), MnO₂ and MnO* (obtained from MnCO₃), were prepared by wet impregnation method, using copper nitrate solution. The mixture was dried at 70-90°C on sand bath. The precursor was calcined in an oven at 350°C for 5 hours, increasing the temperature by 100°C in steps of one hour. The sources of the chemicals used were: TiO₂: Degussa corporation, Nb₂O₅: CBMM, MnO₂: Ventron, MnCO₃: Aldrich Chemical Company, MnO: Electro and Cu(NO₃)₂.3H₂O: Prolabo. ^{ZnO?}

2.2 - Catalyst Characterization

Specific surface areas of the calcined samples of the copper supported catalysts were determined using Micrometric's Flowsorb II 2300, by single point determination method. The nitrogen gas was absorbed from 30% N₂ and 70% He mixture. 1,00 cm³ of N₂ at 22°C and 760 mm of Hg being taken equal to 2.84 m² surface area.

X-Ray diffraction powder patterns with CuKα radiation were obtained for Nb₂O₅, TiO₂ and ZnO supported calcined copper catalyst samples, at room temperature, in order to identify the crystalline compound phases present.

The metal dispersion (%D) was determined by decomposing N₂O, according to the reaction: 2Cu + N₂O + Cu₂O + N₂, at 25°C, over catalyst samples reduced in H₂ at 350°C. The total number of μ.moles of N₂O decomposed was obtained from the analysis of the chromatogram of the pulses of N₂O in the He gas as carrier, passed over the reduced catalyst (300mg) and hence the percent of copper metal present on the surface was calculated according to the stoichiometric relation, 2Cu: N₂O.

The reducibility of the catalysts was investigated using temperature-programmed reduction (TPR) technique. Samples (40mg) were degassed for one hour, in a micro glass reactor, with argon gas (30ml/min). The reduction was then made by passing pulses of hydrogen (1 pulse/2 min) and heating the catalyst (4°C/min) from 25 to 460°C. The maximum temperatures of the TPR profile peaks, the quantity of the hydrogen consumed and the percent of copper reduced were obtained from the chromatograms.

The dehydrogenation of isopropanol activity of the catalysts (500 mg) was studied in a continuous flow glass reactor in the range of 150 to 300°C, by measuring the velocity of hydrogen produced by isopropanol transformation. The catalysts were activated at 250°C in H₂ for 16 hours before the activity test reaction. The isopropanol was feeded (0.523 μ.mole/s) to the reactor with the help of an automatic micro-burette.

3. RESULTS AND DISCUSSION

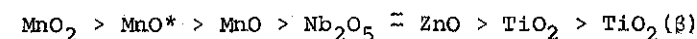
3.1 - Temperature Programmed Reduction (TPR)

- Stepwise reduction of the CuO/support catalysts

Figure 1A and 1B presents the TPR profiles for the CuO supported on Nb₂O₅, ZnO, TiO₂, TiO₂(β), MnO₂, MnO* and MnO. The TPR profiles show the reduction in three partially separated peaks for Nb₂O₅ and TiO₂ catalysts, two peaks for ZnO, MnO* and MnO samples and one single peak for TiO₂(β) and MnO₂. Frank S. Delk II and Atis Vavere (5) preferred to explain the existence of two maximums in TPR profiles for CuO/TiO₂ considering the presence of two copper species on TiO₂ support. The X-Ray diffraction results shown in the Table 1, for CuO/Nb₂O₅ indicates the presence of different copper species. In the present study we may similarly assign the first peak observed at lower temperature due to the reduction of copper specie in intimate contact with the support, the second maximum due to the copper form not in close contact with the support and the third peak due to the reduction of copper present in the bulk.

- Reducibility of the CuO/support catalysts

The total copper reduced is calculated, on the basis of the reaction: Cu²⁺ + Cu⁰, from the TPR profiles and are given in Table 1. The order of the reducibility of the copper catalysts on the different supports studied can thus be written as:

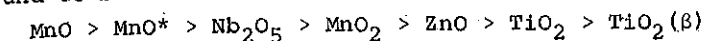


3.2 - Isopropanol transformation

- Isopropanol dehydrogenation activity and the reducibility of catalysts

The variation of the conversion (initial velocity) of the isopropanol vapour dehydrogenation, over H₂ activated (250°C) copper/support samples in the temperature range of 180 to 330°C is presented in Figure 2. A linear increase in dehydrogenation velocity is observed for all the samples. The apparent energies of activation: 11,5 to 13,2 Kcal.mol⁻¹ (Table 2) are calculated from the Arrhenius plots shown in Figure 3. It

indicates similar active sites on different supports. The order of the support influence on the dehydrogenation of isopropanol activity is found to be:



This order can be seen in two parts:

(A) MnO > MnO* > MnO₂, where the support is also reduced during the catalyst activation with hydrogen. In this case the activity is not seen to be related with reducibility of the catalysts. It could be due to the presence of reduced support interaction with the copper.

(B) Nb₂O₅ > ZnO > TiO₂ > TiO₂(β). In this case the influence of the support on the catalytic activity can be related with the reducibility of the catalysts. Such correlation between the facility of reduction of copper oxide supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅ carriers and their dehydrogenation activity of ethanol has been reported very recently(7).

3.3 - Decomposition of N₂O

The metal dispersion (%D) calculated from the quantity of N₂O decomposed at 25°C over reduced samples of CuO/support are presented in Table 1. No N₂O decomposition could be detected on the samples with Nb₂O₅, ZnO and TiO₂(β) supports. As the %D numbers do not show any correspondence with the reducibility and the dehydrogenation of isopropanol activity, it can be inferred that there was no influence of the particle size.

4. CONCLUSIONS

Observed step-wise reduction in the TPR profiles of the CuO/support is considered due to the formation of different copper species on the support. The order of the reducibility of the CuO/support samples is found to be: MnO₂ > MnO* > MnO > Nb₂O₅ > ZnO > TiO₂ > TiO₂(β). A qualitative correlation is observed between this order of the reducibility of the copper deposited on the redox supports and their dehydrogenation of isopropanol activities, except for MnO₂. A further study on the selectivity of the isopropanol transformation on these redox supported copper catalysts is in progress.

ACKNOWLEDGEMENT

The author R. Swarnakar thanks to Dr. J. Barrault and Dr. Roger Frety for providing experimental facilities at the 'Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers' (France). He also thanks Dr. Martin Schmal for granting two months CNPq/CNRS (France) research scholarship.

REFERENCES

- (1) BOND, G.C. The modification of catalytic properties by metal-support interactions, in Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis, B. Imelik *et al.* (Editors), p 1-10, Elsevier Sc. Pub. Comp, Amsterdam, 1982.
- (2) BOUDART, M., Catalysis by supported metals, Advances in Catalysis, 20, 153, 1969.
- (3) SHPIRO, E.S. *et al.*, Strong metal-support interactions. The role of electronic and geometrical factors for real M/TiO₂ Catalysts, Kinetics i Kataliz, 27(3), 638, 1986.
- (4) SUSHUMNA, I and RUCKENSTIEN, Role of Physical and chemical interactions in the behavior of supported metal Catalysts: Iron on alumina - a case study, Journal of Catalysis, 94, 239, 1985.
- (5) FRANK S. DELK II and ATIS VÁVERE, Anomalous metal-support interactions in Cu/TiO₂ catalysts, Journal of Catalysis, 85, 380, 1984.
- (6) RETHWISCH, D.G. and DUMESIC, J.A., Adsorptive and catalytic properties of supported metal oxides, Journal of Catalysis, 101, 35, 1986.
- (7) MARTA CRISTINA, N.A. de CARVALHO, *et al.*, Catalisadores de nióbio para desidrogenação do etanol, in: 4º Seminário Brasileiro de Catálise, 1987. Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1987, p. 569.

Table 1 - CuO/support characterization

Catalyst (1)	BET Surface		TEMP. PROGRAMED REDUCTION (TPR) (2)		N ₂ O DECOMPOSITION (4)		X-RAY DIFFRACTION PHASES
	CuO (%)	Area (m ² /g)	Max. Peak Temp. (°C)	H ₂ Consumption (μ-moles/g. Cat.)	Copper Reduction (%)	μ-mole/g. Cat.	
CuO/Nb ₂ O ₅	12.1	70.0	300, 320, 460	1905	100	0.0	Nb ₂ O ₅ Cu ₂ O ₃ Cu ₃ Nb ₂ O ₈
CuO/ZnO	10.4	4.0	360, 410	1537	97	0.0	ZnO CuO
CuO/TiO ₂	10.7	44.0	200, 340, 430	1065	68	8.7	TiO ₂ , ANATASE Rutile CuO
CuO/TiO ₂ (β)	10.0	4.3	390	927	59	0.0	-
CuO/MnO ₂	10.6	24.0	375, 460	*12489	(793)	16.4	2.1
CuO/MnO*	12.4	58.0	380, 460	10510	(667)	3.4	0.4
CuO/MnO	9.5	4.0	360, 460	3961	(251)	18.4	2.3

* Obtained from MnCO₃.

(1) Catalyst samples calcined at 350°C for 5 hours.

(2) Catalyst Weight: 40mg, Heating rate: 4°C/min.

(3) Calculated on the basis of Cu²⁺ + Cu⁺ reduction.

(4) Catalyst Weight: 300mg, Reduction temperature 350°C, N₂O Decomposed at 25°C.

Table 2 - Isopropanol dehydrogenation activities of the catalysts: Cu/support.

Catalyst	Cu/Nb ₂ O ₅	Cu/ZnO	Cu/TiO ₂	Cu/TiO ₂ (β)	Cu/MnO ₂	Cu/MnO*	Cu/MnO
Initial velocity at 240°C (μ.mole/s.g.Cat.)	38.8	15.7	8.9	3.1	24.1	63.7	71.3
App. 'Ea' (Kcal.mol ⁻¹)	13.2	11.5	11.5	-	12.9	12.3	11.5

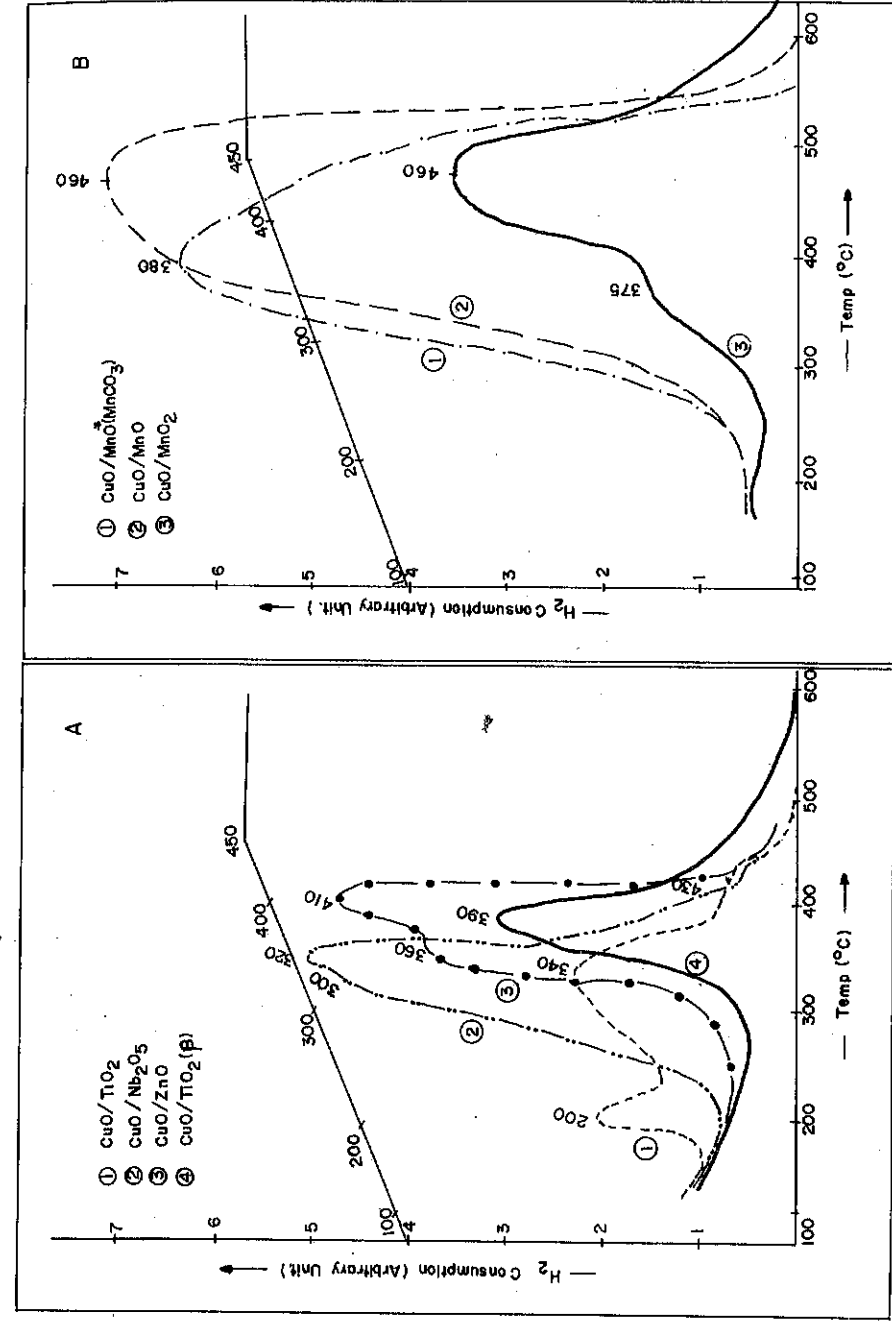


Figure 1 - Temperature Programme Reduction Profiles of H₂ Consumption in function of Temperature.



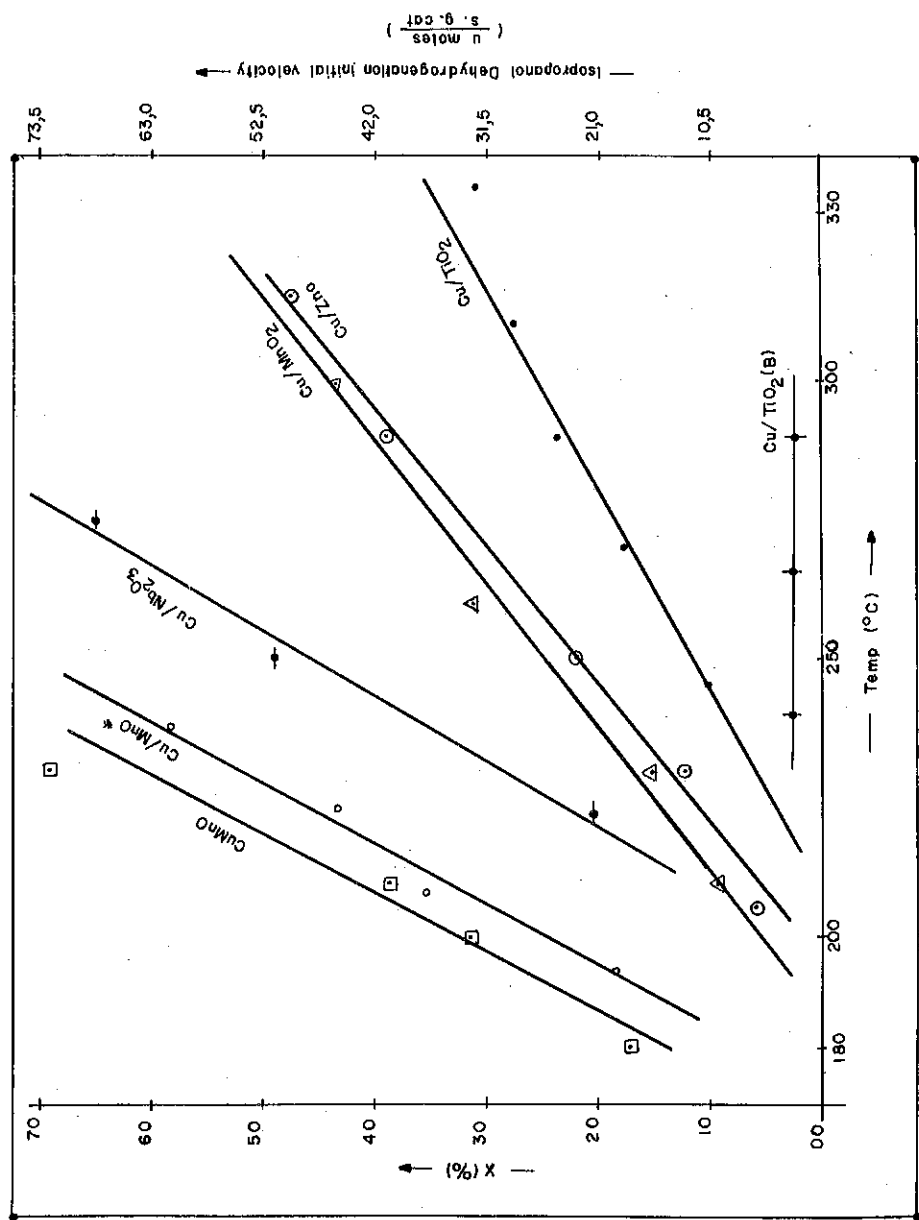


Figure 2 - Isopropanol Dehydrogenation Conversion Variation with Temperature (Hydrogen Activation at 250°C for 16 hrs.) (MnO = Obtained from MnCO₃)

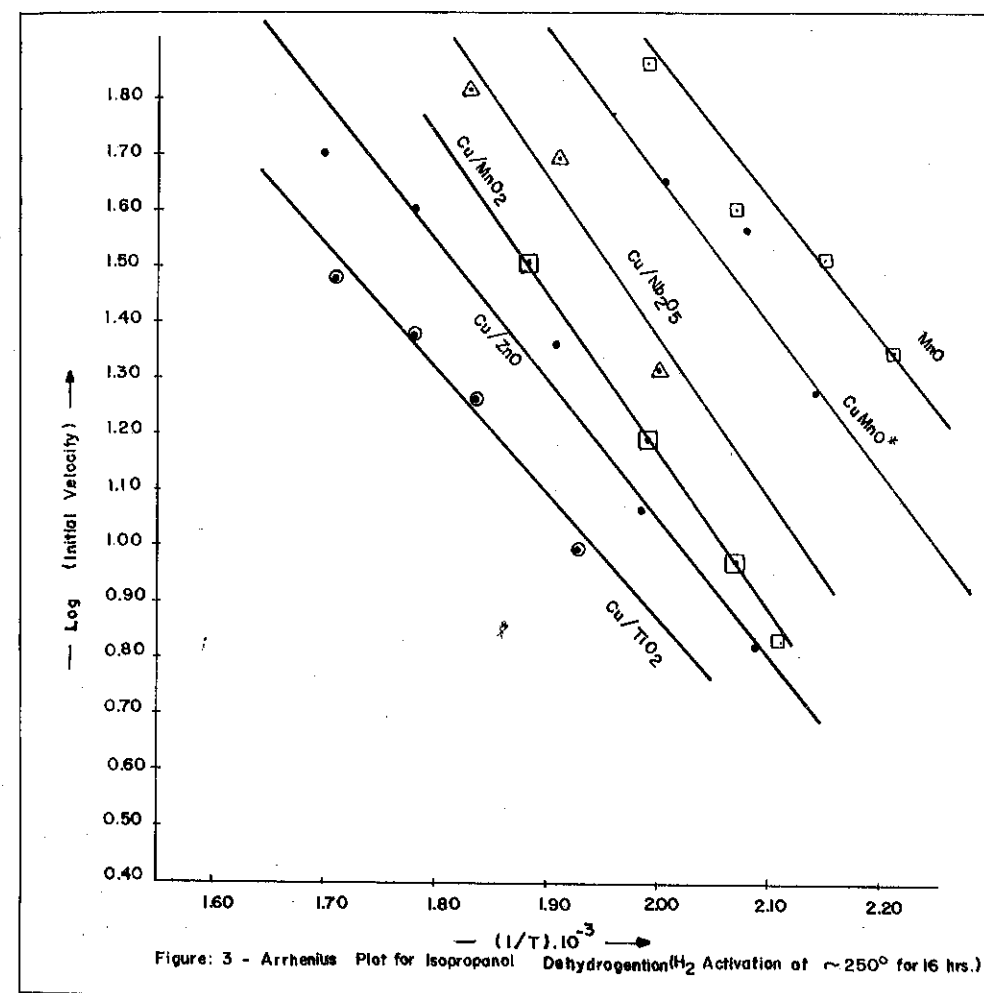


Figure 3 - Arrhenius Plot for Isopropanol Dehydrogenation (H₂ Activation at ~250° for 16 hrs.)

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINAS OBTIDAS EM PRESENÇA DE SOLVENTES ORGÂNICOS

- . Cecília Maria Coelho de Figueiredo¹
- . Edison Morgado Jr.²
- . Rosana Wassermann³

RESUMO

Foi estudada a preparação de aluminas em presença de solventes orgânicos. Numa primeira etapa, foram selecionados dois álcoois: etanol e glicerol, em dois níveis de concentração, de modo a se avaliar como sua presença poderia afetar a precipitação de hidróxidos obtidos, e também na textura das aluminas preparadas a partir destes hidróxidos. Foi verificado que o glicerol estabiliza a área específica às custas da manutenção de microporosidade, enquanto que com o etanol a mesoporosidade é mantida.

ABSTRACT

The preparation of aluminas in the presence of organic solvents was studied. Firstly, two alcohols were selected: ethanol and glycerol, at two levels of concentration, to evaluate how their presence would affect the aluminum hydroxides precipitation in respect to their crystallinity, and also the texture of the aluminas prepared from these hydroxides. It was verified that glycerol stabilizes surface area, at the expences of microporosity maintenance, while ethanol stabilizes mesoporosity.

1. INTRODUÇÃO

Aluminas cataliticamente ativas tem sido preparadas por diversas técnicas, a partir das mais diferentes matérias primas, com o objetivo de se chegar a um produto com características texturais otimizadas de modo a atender às diversas exigências dos mais variados processos da indústria de refino e petroquímica.

Do ponto de vista de preparação, quase sempre o objetivo é chegar a um hidróxido de alumínio com estrutura de pseudoboemita, uma vez que esta, por desidratação, gera gama-alumina, notadamente a fase cristalina mais utilizada como suporte ou catalisador na maioria dos produtos comerciais que já tivemos a oportunidade de analisar. A textura destas gama-aluminas é a característica mais interessante quando se vislumbra sua utilização como suporte de catalisadores.

- 1. Químico Industrial, MSc - PETROBRÁS/CENPES/DICAT
- 2. Químico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT
- 3. Técnico Químico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT

Várias técnicas tem sido empregadas para o controle da porosidade de aluminas, entre elas o uso de lavagem da torta de filtração de hidróxidos de alumínio com solventes com menor tensão superficial que a da água (álcool, acetona, por ex.) de modo a substituí-la no interior dos poros, diminuindo desta maneira a contração que ocorre durante a etapa de secagem das tortas. Este processo, no entanto, é reversível; isto normalmente acontece quando o material é reumedecido durante a impregnação de metais na alumina a partir de soluções aquosas dos sais metálicos (1).

A alumina deve ter então sua textura definida durante o processo de precipitação do hidróxido precursor, ou nos processos subsequentes de envelhecimento e autoclavagem (2).

O objetivo deste estudo foi o de investigar novos meios de atuar na estrutura cristalina e na textura dos hidróxidos de alumínio precipitados a partir de aluminato de sódio e sulfato de alumínio, prevendo uma possível utilização das aluminas obtidas como catalisador ou suporte de catalisador.

Estudos anteriores demonstraram que compostos orgânicos tem influência na precipitação dos hidróxidos de alumínio.

Violante(3,4) verificou que quelantes orgânicos (ácidos dicarboxílicos, por ex.) tem um marcado efeito na cinética de cristalização dos hidróxidos de alumínio, no sentido de inibir ou retardar o aparecimento do tri-hidróxido (bayerita). Este efeito é maior quanto maior o poder quelante do composto adicionado: tartarato, por exemplo, inibe completamente a cristalização dos hidróxidos de alumínio.

Aldcroft e Bye (5,6) procuraram isolar a influência de quaisquer anions estranhos na cristalização dos hidróxidos de alumínio, trabalhando em meio aquoso com solventes orgânicos (etanol, etanodiol, glicerol), ao estudar o envelhecimento de um hidróxido de alumínio amorfo obtido a partir da hidrólise do sec-butóxido de alumínio. Foi observado que a velocidade do processo de condensação, que ocorre na formação de pseudoboemita a partir da suspensão de hidróxido amorfo, era incrementada pelo grau de agregação das partículas amorfas. Esta agregação, e provavelmente, a velocidade de remoção de água dos sítios de reação seriam inibidos pela adsorção de compostos orgânicos hidroxilados.

Bye e Sing(7) observaram que quando uma suspensão recente de hidróxido de alumínio é deixada envelhecer em meio aquoso, o processo de agregação-cimentação é promovido pela adição de etanol, que provavelmente reduz o grau de proteção da camada de solvente da partícula, e retardada pelo glicerol. Ao manter o gel de pseudoboemita em presença de misturas água-etanol (≈ 80% ETOH) houve redução na área específica (cerca de 50m²/g a

menos que o produto em água), mas a pseudoboemita resultante apresentou uma mesoporosidade bem definida (2-20nm). Por outro lado, o mesmo hidróxido precursor, envelhecido em solução diluída de glicerol (≈ 2% glicerol) apresentou-se amorfo aos raios X, com alta área específica e baixo volume de poros. A justificativa apresentada foi a de que o glicerol, por ser fortemente adsorvido pelo hidróxido de alumínio promove uma barreira bastante efetiva contra a agregação-cimentação, impedindo a cristalização.

No presente trabalho, ao procurar estudar o efeito dos solventes orgânicos nas preparações de hidróxidos de alumínio a partir de aluminato de sódio e sulfato de alumínio, a escolha recaiu sobre os álcoois, que não apresentam o efeito quelante como o dos ácidos carboxílicos, pois não era desejado evitar a cristalização dos hidróxidos, mas sim verificar se a presença dos solventes poderia influir na textura dos produtos da mesma maneira que a observada por Bye e Sing(7), uma vez que os sistemas estudados são bastantes distintos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram empregados dois procedimentos-padrão na preparação dos hidróxidos de alumínio deste estudo.

2.1. PROCEDIMENTO SEMI-BATELADA, A pH VARIÁVEL

O hidróxido de alumínio foi precipitado em uma operação semi-batelada na qual aluminato de sódio (7.8% peso em Al_2O_3 , a 25°C) foi adicionado durante 30 minutos a uma solução de sulfato de alumínio (2.8% peso em Al_2O_3) a temperaturas fixas (25/50°C) até pH igual a 10.(2)

Quando da utilização de solvente orgânico (etanol ou glicerol) este foi colocado substituindo parte da água necessária para a diluição do sulfato de alumínio, em quantidades calculadas para dar aproximadamente 12.5 e 25% peso em relação a Al_2O_3 produzida.

Após a precipitação, a suspensão de hidróxido de alumínio foi submetida a um envelhecimento (70°C, 3h, pH 10).

As amostras obtidas foram submetidas a um procedimento de lavagem (50 Kg H_2O /Kg Al_2O_3) secas em estufa com circulação de ar (120°C/18h) e calcinadas (550°C/3h).

2.2. PROCEDIMENTO SEMI-BATELADA, A pH CONSTANTE

O hidróxido de alumínio foi precipitado a pH constante (7.5) controlado pela adição simultânea de solução de aluminato de sódio (26% peso em Al_2O_3) e de solução de sulfato de alumínio (8% peso em Al_2O_3) a um lastro de água mantido a temperatura pré-fixada (25/50°C) num tempo total de 60

minutos. Após a dosagem simultânea o pH era ajustado a 10 com adição de aluminato de sódio.

Quando da utilização de solvente orgânico (etanol ou glicerol) este foi colocado substituindo parte da água utilizada como lastro, em quantidades calculadas para dar aproximadamente 12.5 e 25% peso em relação a Al_2O_3 produzida.

Após a precipitação, a suspensão de hidróxido de alumínio foi submetida a um processo de envelhecimento, lavagem, secagem e calcinação conforme descrito no item 2.1.

2.3. ANÁLISES

Estrutura cristalina: determinada por difratometria de raios X, utilizando um aparelho Jeol, modelo GBX-8P. O tamanho médio de cristal (T.C.) da pseudoboemita foi calculada a partir da largura à meia altura do pico a 38,5° (140/031). O método empregado não permite o cálculo em presença de bayerita.

Área específica: obtida pelo método BET, por um ponto, utilizando o aparelho de MICROMERITICS, modelo 2200 A, para as amostras calcinadas a 550°C/3horas.

Volume e distribuição de poros: obtida por porosimetria de penetração de mercúrio, utilizando um aparelho MICROMERITICS, modelo AUTOPORE II 9220, correspondendo à região de diâmetro de poros entre 3<d<100 nm, para as amostras calcinadas a 550°C/3horas.

Teores de sulfato e de sódio: obtidos por análise por fluorescência de raios X, utilizando um aparelho Jeol, modelo JPX-60PX.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1

Procedimento Semi-Batelada, a pH Constante

Nº	Solvente (tipo)	Teor (%)	Raios X (%)	T.C. (nm)	A.E. (m ² /g)	Vp (ml/g)	Dm (nm)	SO ₄ (%)	Na ₂ O (%)
01A	água	-	86Bo	3.4	230	0.51	5.7	0.06	0.7
02A	etanol	12.5	85Bo	3.6	216	0.46	6.2	0.05	1.3
03A	etanol	25	72Bo 15By	-	192	0.33	5.4	0.07	1.7
04A	glicerol	25	43Bo 10By	-	290	-	-	-	-
05B	água	-	85Bo	3.3	198	0.41	5.8	0.09	0.8
06B	etanol	12.5	82Bo	3.2	186	0.45	6.2	0.05	0.4
07B	etanol	25	83Bo	3.5	201	0.50	6.7	0.04	0.08
08B	glicerol	12.5	73Bo	2.9	279	0.42	5.0	0.07	0.8
09B	glicerol	25	71Bo	3.2	315	0.16	3.3	0.40	3.0

TABELA 2

Procedimento Semi-batelada, a pH Variável

Nº	Solvente (tipo)	Teor (%)	Raios X (%)	T.C. (nm)	A.E. (m ² /g)	Vp (ml/g)	Dm (nm)	SO ₄ (%)	Na ₂ O (%)
10A	água	-	92Bo	3.5	215	0.57	6.5	0.2	0.05
11A	etanol	12.5	92Bo	3.5	177	0.47	6.4	0.4	0.80
12A	etanol	25	98By	-	271	0.15	3.4	2.7	0.28
13A	glicerol	12.5	76Bo	3.2	285	0.37	4.3	1.25	1.08
14A	glicerol	25	65Bo	2.7	341	0.08	4.4	0.4	2.7

Legenda: série A: temp. reação 25°C; série B: 50°C; Bo: pseudoboemita; By: bayerita; T.C.: tamanho de cristal; A.E.: área específica; Vp: volume de poros; Dm: diâmetro médio de poros.

3.1. INFLUÊNCIA DO ETANOL

Pseudoboemitas são os produtos mais frequentemente obtidos nos testes aqui apresentados, apesar dos diferentes precursores formados em cada caso. No procedimento a pH constante, o hidróxido de alumínio é precipitado em pH 7,5 que já favorece o aparecimento de pseudoboemita, enquanto que com o pH variável, o hidróxido se forma inicialmente em pH baixo resultan-

do um produto amorfo.

Qualquer que seja o precursor obtido, este sofre um processo de agregação-cimentação, no qual as partículas primárias (que retêm grande quantidade de água adsorvida) se agrupam pela união das suas camadas de água de hidratação e pela formação de pontes sólidas através da rápida deposição do material da estrutura nos interstícios entre as partículas primárias, dando origem aos agregados (partículas secundárias), que por sua vez, quando submetidas a um processo de envelhecimento, levam à cristalização dos mono ou tri-hidróxidos de alumínio.

Quando a água é substituída por um solvente orgânico hidroxilado (como o etanol ou o glicerol) o mecanismo de agregação-cimentação é fortemente afetado. Com o etanol, admite-se que o processo é promovido, provavelmente pela redução do grau de proteção da capa de solvente das partículas, resultando em maior número de pontes mássicas, com conseqüente diminuição de microporosidade.

Bye e Sing(7) verificaram que pseudoboemita preparada em presença de 80% de etanol sofria redução na área específica, mas com estabilização da mesoporosidade.

A Tabela 1 mostra que só com teores altos de etanol (25%) foi verificada perda de área específica (230 para 192 m²/g) quando as reações eram à temperatura ambiente. Já a 50°C, não se pode dizer que houve perda significativa de área; a Figura 1 mostra que 25% de etanol promoveram um pequeno aumento no volume de poros e o deslocamento do máximo para valores maiores de diâmetro de poros, indicando alguma alteração na textura da pseudoboemita precursora, no mesmo sentido das observações de Bye e Sing de que a presença de etanol auxilia a formação de mesoporosidade.

No procedimento a pH variável, a presença de etanol na concentração mais baixa praticamente não alterou o teor de boemita. As modificações se fizeram sentir mais na área específica, indicando já alguma influência do etanol no mecanismo de agregação para este tipo de procedimento, apenas com 12.5% de etanol no meio.

Bayerita foi observada quando da utilização da maior concentração de etanol, à temperatura ambiente, para ambos os procedimentos utilizados. É interessante observar que no procedimento a pH variável obteve-se 98% de bayerita, enquanto que a pH constante, apenas 15%, enfatizando a diferença de natureza dos precursores obtidos em cada caso. Em nenhuma das reações preparadas a 50°C foi obtida bayerita.

A cristalização ou não à bayerita pode ocorrer resultante de diversos fatores como a temperatura, pH, presença de sais e/ou efeito de solventes. Yoldas (8) verificou que a hidrólise de alcóxidos de alumínio a temperatu-

ras abaixo de 80°C leva à formação de bayerita, obtendo pseudoboemita apenas quando a hidrólise era realizada a temperaturas mais elevadas. Isto foi atribuído à menor ou maior velocidade de remoção dos grupos OR, presentes no precursor. A temperatura certamente é uma variável de processo importantíssima, pois influi diretamente nos processos de dissolução-recristalização que conduzem à formação de bayerita.

3.2. INFLUÊNCIA DO GLICEROL

A presença de glicerol ocasionou a diminuição do teor de material cristalino em todos os exemplos (Tabelas 1 e 2). Isto pode ser explicado pelo fato de que o glicerol, por ser mais adsorvido pelo hidróxido de alumínio recém-precipitado, tem maior influência nos mecanismos de cristalização (7).

A influência do glicerol foi mais significativa para a área específica. Com a presença de glicerol, tendem a diminuir o teor de boemita e o tamanho de cristal, deixando uma quantidade considerável de material amorfo ou sub-cristalino, o que gera maiores áreas específicas e maior volume de microporos, não detectável pela porosimetria de mercúrio.

A diferença de atuação dos dois solventes na textura dos hidróxidos obtidos pode ser melhor apreciada nas Figuras 2 e 3. O efeito dos diferentes teores de glicerol está apresentado nas Figuras 4 e 5.

Das figuras pode-se verificar que a presença de glicerol contribui para a estabilização das partículas primárias impedindo a agregação, resultando na diminuição considerável dos poros com diâmetro ≥ 10 nm; este efeito sendo tanto maior quanto a quantidade do solvente e quanto menos organizados for o precursor (caso do procedimento a pH variável).

No procedimento a pH constante, a presença de 25% de glicerol à temperatura ambiente resultou numa mistura de pseudoboemita e bayerita, de baixa cristalinidade. Aqui novamente pode-se admitir a existência de diversos fatores na cristalização à bayerita, mas a influência do glicerol na diminuição do teor total de material cristalino, com conseqüente aumento na área específica, é nítida.

No procedimento a pH variável, 25% de glicerol resultou em menor teor de boemita, com baixíssimo volume de poros, mas neste caso, não ocorreu a cristalização à bayerita, provavelmente devido à maior dificuldade de remoção do glicerol, fortemente adsorvido no hidróxido precursor amorfo, permitindo apenas a cristalização à boemita, que pode ocorrer topoquimicamente dentro das partículas.

4. CONCLUSÕES

A presença de solventes orgânicos, no caso o etanol e o glicerol, du-

rante a precipitação do hidróxido de alumínio a partir de aluminato de sódio e sulfato de alumínio, influi na textura dos hidróxidos obtidos.

Bayerita foi obtida à temperatura ambiente em presença de 25% de etanol, para os dois procedimentos utilizados. Neste caso, a presença do solvente orgânico resultou numa mudança de mecanismos acentuando o efeito da temperatura, que favorece a cristalização à bayerita.

O tipo de precursor obtido também tem influência no resultado final: com 25% de glicerol, à temperatura ambiente, e pH constante, ocorreu mistura de fases, com baixa cristalinidade, enquanto que com o procedimento a pH variável, somente pseudoboemita foi obtida.

Ficou evidenciado que o glicerol atua mais significativamente do que o etanol na modificação da textura dos hidróxidos: a área específica é sempre mais alta e o volume de mesoporos, menor.

A análise destes dados mostra que apesar dos hidróxidos precursores aqui estudados serem diferentes dos obtidos pela hidrólise dos alcóxidos de alumínio, foram observadas modificações na textura das aluminas bastante coerentes com os apresentados na literatura, indicando mecanismos de atuação semelhantes para estes solventes orgânicos.

5. REFERÊNCIAS

- (1) V.J.Lostaglio; J.D.Carruthers
"New Approaches in Catalyst Manufacture"
Chemical Eng. Prog., March 1986, 46
- (2) G.T.Moure; A.A.Lyra
"Influência do Envelhecimento e da Autoclavagem na Porosidade de Aluminas"
4º Seminário Brasileiro de Catálise, IBP, Set. 1987, RS
- (3) A.Violante; P.M.Huang
"Influence of Inorganic and Organic Ligands on The Formation of Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides"
Clays and Clay Minerals, 33(3), 181, 1985
- (4) A.Violante; P.Violante
"Influence of pH, Concentration, and Chelating Power of Organic Anions on the Synthesis of Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides"
Clays and Clay Minerals, 28(6), 425, 1980
- (5) D.Alcroft; G.C.Bye
"Crystallization Processes in Aluminium Hydroxide Gels. III. A Dilatometric Study of Crystallization Rates"
Proceedings Brit.Cer.Soc.1969,13,125
- (6) D.Alcroft; G.C.Bye; C.A.Hughes

FIG. 3 - PROCEDIMENTO PH CONSTANTE - TEMP. 50°C
INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE

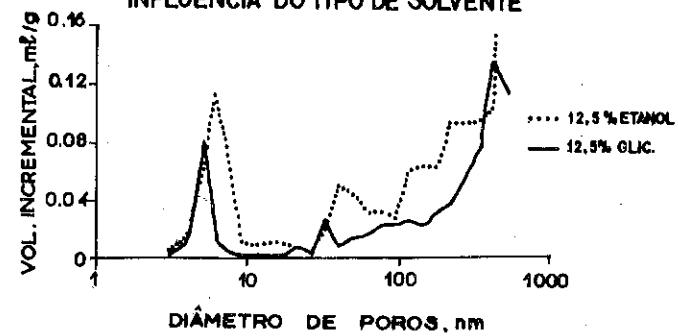


FIG. 4 - PROCEDIMENTO PH VARIÁVEL - TEMP. AMB.
INFLUÊNCIA DO TEOR DE SOLVENTE

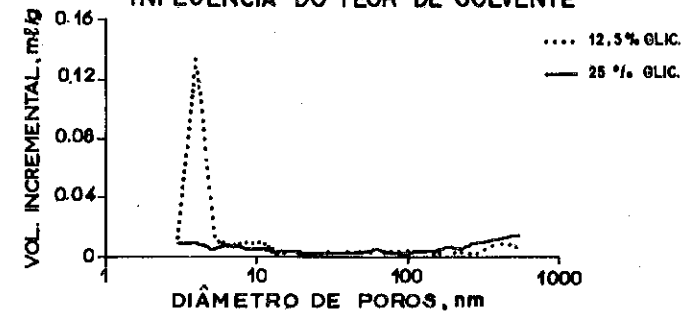
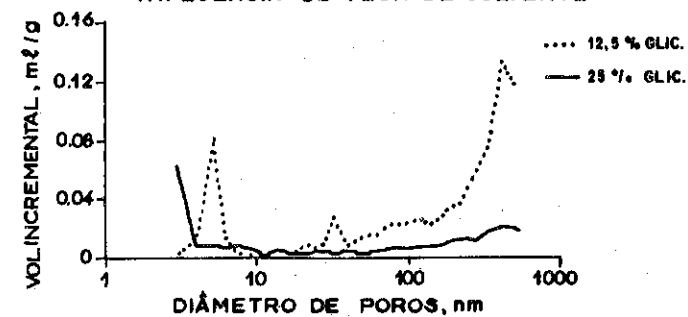


FIG. 5 - PROCEDIMENTO PH CONSTANTE - TEMP. AMB.
INFLUÊNCIA DO TEOR DE SOLVENTE



"Crystallization Processes in Aluminium Hydroxide Gels. IV. Factors Influencing the Formation of the Crystalline Trihydroxides"
J. Appl. Chem. 1969, vol. 19, June, 167

- (7) G.C. Bye; K.S.W. Sing
"Ageing of Flocculated Hydrous Oxides" in "Particle Growth in Suspensions" A.L. Smith, Ed., Academic Press, 1973
- (8) B.E. Yoldas
"Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion"
J. Appl. Chem. Biotechnol. 1973, 23, 803-809

FIG. 1 - PROCEDIMENTO PH CONSTANTE - TEMP. 50°C
PRESENÇA DE ETANOL, 25%

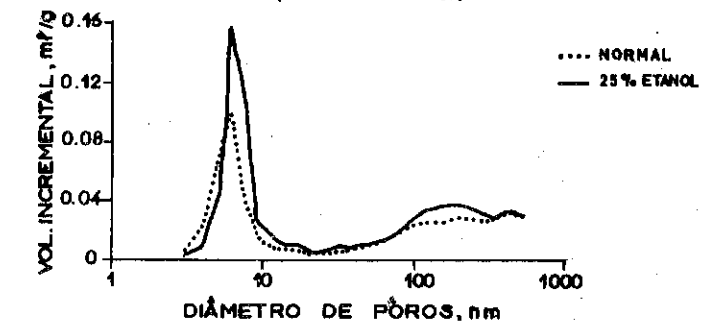
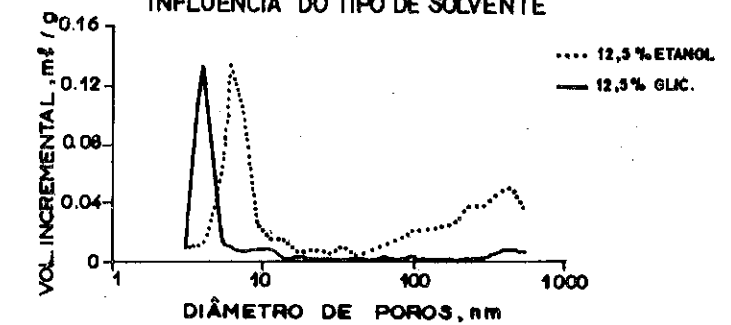


FIG. 2 - PROCEDIMENTO PH VARIÁVEL - TEMP. AMB.
INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE



MONITORAMENTO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DE VOLUME E DE SUPERFÍCIE
QUE ACOMPANHAM O PROCESSO DE ULTRAESTABILIZAÇÃO

. Ruth L. Martins¹
. Aurita C. Bragança Leite¹
. Mauri J. B. Cardoso²
. Yiu Lau Lam¹
. Sérgio Torres da Costa¹

RESUMO

As modificações estruturais, de volume e de superfície, que acompanham o processo de ultraestabilização de zeólitos faujasíticos foram monitoradas através das espectroscopias ao infravermelho, de fotoelétrons excitados por Raios X e da análise térmica diferencial. O uso destas técnicas permitiu acompanhar o enriquecimento de silício da estrutura zeolítica, a formação de espécies de Si e Al fora da rede cristalina e a migração destas para a superfície da partícula de zeólito. Foi também detectada a formação de uma "fase de transição" de cinética rápida de colapso de estrutura, durante o processo de ultraestabilização. Estes estudos constituem as bases para o planejamento e desenvolvimento de novas gerações de catalisadores de craqueamento.

ABSTRACT

The monitoring of structural changes (bulk and surface) accompanying ultrastabilization of faujasitic zeolite was done by using IR, XPS and DTA techniques. These techniques enable to directly follow the framework enrichment in Si and the formation of non framework Si, Al species and its migration to the surface. A "transition phase" with rapid kinetics of structure collapse was also detected during the ultrastabilization process. The knowledge of these fundamental characterization enable to develop new generation of FCC catalysts.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitos faujasíticos podem ser sintetizados em uma larga faixa de composição onde a proporção de Si/Al pode variar de 1,0 a 1,5 e 1,5 a 3,0 fornecendo zeólitos tipo X e Y respectivamente. A topologia da rede cristalina do aluminossilicato permanece constante, mas a população de íons Si⁴⁺ e Al³⁺ nos sítios tetraédricos varia de acordo com a relação Si/Al. A rede cristalina deste zeólito pode ser modificada por processos tais como descationização, qual seja, troca do cátion pelo próton (troca catiônica com sal de amônio seguida de aquecimento à temperatura inferior a 500°C),

¹ Engenheiro Químico, Químico de Petróleo - PETROBRÁS/CENPES/DICAT
² Físico - PETROBRÁS/CENPES/DICAT

por desidroxilação do zeólito descationizado (aquecimento do zeólito HY à temperatura superior a 500°C) e por desaluminização. Este último processo pode ser conduzido por tratamento hidrotérmico, químico, ou mistura de ambos, fornecendo um material altamente estável, denominado por McDaniel e Maher de zeólito ultraestável (1).

Os zeólitos ultraestáveis detêm consagrado interesse na formulação de catalisadores de craqueamento, não só pela sua estabilidade térmica, mas também pela baixa formação de coque e alta seletividade às olefinas, resultando na obtenção de uma fração, na faixa da gasolina, com maior octanagem.

Neste trabalho, foram estudadas as modificações estruturais de volume e de superfície, decorrentes do tratamento hidrotérmico em diversos tempos de um zeólito NaNH₄Y.

A metodologia usada para o tratamento hidrotérmico foi a de simulação "in situ" do processo de desaluminização em aparelho de análise térmica diferencial, tendo N₂ + H₂O (v) como atmosfera reativa (2). O monitoramento das modificações estruturais decorrentes, foi feito através de espectroscopia ao infravermelho e de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X - (ESCA ou XPS). A análise térmica diferencial também foi utilizada para monitorar a estabilidade térmica adquirida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAL

Como precursor para este estudo, utilizou-se um zeólito NaNH₄Y com relação sílica-alumina (SAR) estrutural de 6,0 e teor em Na₂O de 0,53% em peso (base seca) ao qual chamou-se de HT-0. Este precursor foi preparado a partir de um zeólito NaY com SAR estrutural 5,0, trocado com sal de amônio a um nível de Na₂O de 4,0% em peso, e posteriormente submetido à calcinação com vapor autógeno na modalidade "deep bed", em condições brandas (600°C/0,5h) de modo a fornecer um produto com SAR estrutural de 6,0, sendo finalmente trocado com sal de amônio alcançando o nível final de Na₂O de 0,53% em peso.

2.2 - EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS UTILIZADAS

O precursor foi submetido a tratamento hidrotérmico (HT) em diferentes tempos em um equipamento de análise térmica diferencial da Rigaku, modelo Thermoflex, utilizando-se N₂ + H₂O (v) como atmosfera reativa (2). Alíquotas dos produtos resultantes da ultraestabilização do precursor foram submetidas a:

- análise por espectroscopia ao infravermelho (Perkin Elmer 283B), para a determinação da relação sílica-alumina (SAR) da rede, na região de vibração do retículo cristalino, e das espécies de Si e Al fora da rede na região de vibração das ligações OH. Para a determinação do SAR foi utilizada a técnica de empastilhamento do material com KBr (0,3% em peso) e observado o número de onda da vibração de estiramento simétrico da ligação O-T-O, relacionando-o com o nº de alumínio por célula unitária da rede cristalina (3). Para a observação das espécies de Si e Al fora da rede cristalina, foi utilizada a técnica de empastilhamento do material auto-suportado e observado o número de onda das vibrações de estiramento das ligações OH (4) após tratamento a 200°C em vácuo de 10⁻⁵ Torr.

- análise térmica diferencial (Thermoflex, Rigaku) para determinação da estabilidade resultante do enriquecimento em silício da rede cristalina, através da determinação da temperatura de colapso da estrutura, pelo aquecimento das amostras a uma taxa de 20°C/min. em atmosfera de N₂.

- análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para o estudo do provável enriquecimento em alumínio na superfície das partículas do zeólito, resultante do processo de migração do metal extraído da rede após os processos de desaluminização. As amostras foram analisadas utilizando-se a radiação Mg K α como fonte de excitação dos fotoelétrons (15 kv, 20 mA) e a pressão na câmara de análises foi mantida menor que 8,0 x 10⁻¹⁰ Torr durante os experimentos. Foi efetuada uma análise qualitativa de todos os elementos que compõe a superfície dos zeólitos e então obtidos espectros de alta resolução das linhas Si2p, O1s, Al2p, Na1s e N1s. O índice de contaminação superficial de carbono bastante pequeno inviabilizou o uso da linha C1s como referência para a correção do carregamento superficial. As energias de ligação estão referenciadas à linha Si2p fixada em 102,65 eV para o zeólito NaY em acordo com resultados de Wagner (6). Os dados aqui apresentados são a média aritmética de várias análises em uma mesma amostragem de uma amostra e em amostragens diferentes de uma mesma amostra. Os resultados quantitativos, expressos como razões atômicas, foram corrigidos levando-se em conta a função de transmissão do espectrômetro ($E_k^{-1/2}$), o livre caminho médio dos elétrons ($E_k^{1/2}$) e a seção de choque de Scofield (7).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são mostradas as modificações estruturais (de volume e de superfície) resultantes do processo de tratamento hidrotérmico do precursor em diversos tempos.

TABELA I
MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS (DE VOLUME E SUPERFÍCIE) DECORRENTES DA ULTRAESTABILIZAÇÃO DE PRECURSOR EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO

AMOSTRA	TEMPO (minutos)	Al/C.U.*	SAR (rede)**	SAR TOTAL (químico)	SAR TOTAL (superfície)***	TEMPERATURA (colapso) °C
HT-0	0	47,12	6,15	4,96	5,4	940
HT-5	5	36,05	8,65	4,96	6,0	978
HT-10	10	34,14	9,25	4,96	6,0	1009
HT-15	15	32,22	9,92	4,96	5,4	1027
HT-20	20	32,02	9,99	4,96	-	1035
HT-25	25	32,52	9,81	4,96	5,4	1034
HT-30	30	29,30	11,10	4,96	-	1043
HT-45	45	28,90	11,29	4,96	-	1040
HT-60	60	21,25	16,07	4,96	4,6	1044
HT-120	120	20,64	16,60	4,96	-	1043
HT-240	240	14,09	25,24	4,96	3,4	1069

* C.U. = célula unitária

** Medidas no IV

*** Medidas no XPS

Nas figuras 1a) e 1b) são mostrados os picos exotérmicos obtidos nas curvas de análise térmica diferencial, na região entre 800 e 1100°C, e correspondentes ao colapso da estrutura cristalina dos precursores hidrotérmicamente tratados em diferentes tempos. A natureza exotérmica da transformação, expressa normalmente em picos arredondados para os zeólitos, é atribuída à liberação de energia decorrente do decréscimo da área específica (1) pela destruição da estrutura cristalina. Observa-se a eficiência do processo de ultraestabilização nos primeiros trinta minutos de tratamento, quando a temperatura de colapso vai progressivamente aumentando em decorrência do enriquecimento em silício da rede (aumento do SAR). Um fato interessante foi observado no tratamento hidrotérmico por 15 minutos, onde uma cinética rápida de colapso foi observada, sugerindo uma homogeneidade de longo alcance para a estrutura cristalina. A possibilidade de fragilização da estrutura por "defeitos" formados pela desaluminização foi excluída pelo fato da temperatura de colapso ter sido superior à dos tratamentos em tempos inferiores. Para tratamento em tempos maiores que 30 minutos observou-se pouca eficiência em relação a estabilidade térmica, permanecendo a temperatura de colapso em valores muito próximos até os 120 minutos, apesar do fato de que o enriquecimento em silício da estrutura ainda estar sendo constatado. Provavelmente o aumento de concentração das espécies de Al fora da rede cristalina, decorrentes da desaluminização da estrutura, deve ser um fator limitante para o progresso da estabilidade térmica.

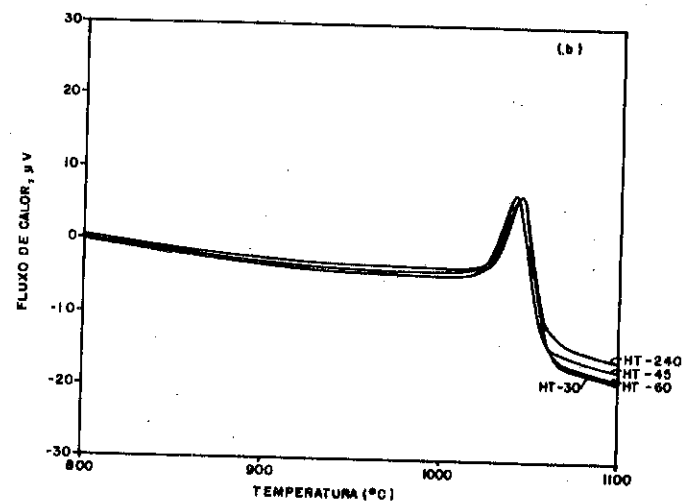
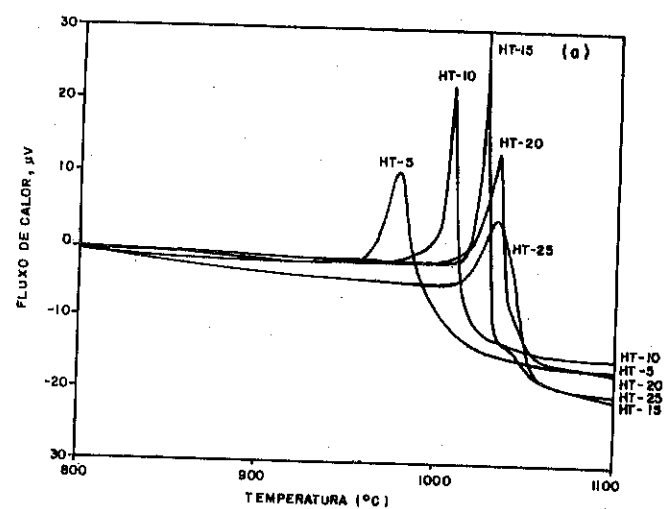


FIGURA 1 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL
 AMOSTRAS: (a) - HT-5 A HT-25
 (b) - HT-30 A HT-240

A figura 2 mostra o aumento na concentração das espécies de Si e Al fora da rede cristalina, decorrentes do processo hidrotérmico observado através da região de vibração das ligações de OH, no espectro ao infravermelho. O espectro A corresponde ao de um análogo do precursor, com respeito ao SAR estrutural e ao teor em Na_2O , mas cujo SAR foi obtido por síntese direta e portanto, sem espécies de Si e Al fora da rede decorrentes do processo de desaluminização hidrotérmica. Observam-se bandas distintas em 3650 e 3550 cm^{-1} correspondentes a hidroxilas estruturais do zeólito (5). Os demais espectros referem-se ao precursor nos diversos tempos de tratamento. A amostra HT-0, correspondente ao tempo zero, já sofreu um prévio tratamento hidrotérmico brando para atingir um SAR estrutural de 6,0. As amostras correspondentes aos tempos subsequentes do processo de ultraestabilização mostram o aumento progressivo na concentração de espécies de Si e Al fora da rede cristalina acompanhadas de um empobrecimento das hidroxilas estruturais do zeólito, preferencial para a de alta frequência (3650 cm^{-1}). Não mais foram observadas duas bandas nítidas, mas um envoltório de bandas englobando as de grupos silanóis (3750 cm^{-1}) e as de hidroxilas de espécies de Al com alto e baixo graus de condensação as quais normalmente ocorrem em 3700 e 3600 cm^{-1} respectivamente.

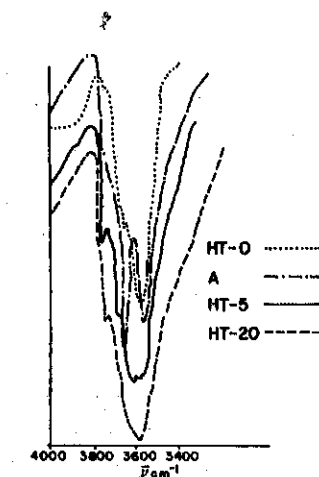


FIGURA 2- ESPECTRO AO INFRAVERMELHO PRÉ-TRATADO
 A $200^\circ\text{C} / 10^5 \text{ torr}$ - AMOSTRAS: A, HT-0, HT-5, HT-20

As tabelas II e III resumem os resultados de XPS obtidos para as amostras estudadas. Na primeira são apresentadas as razões atômicas superficiais Si2p/Al2p, O1s/Al2p, N1s/Al2p e N1s/Al2p das amostras. A segunda mostra as energias de ligação das linhas Al2p e O1s referenciadas à linha do Si2p. A figura 3 mostra um espectro XPS característico obtido da amostra HT-240.

Os resultados quantitativos de XPS mostraram um enriquecimento nítido de átomos de Al na superfície dos grãos de zeólito para tempos de tratamento hidrotérmico de 60 e 240 minutos. Este enriquecimento deve-se provavelmente à movimentação de espécies pouco condensadas de alumínio que migraram da cavidade sodalítica (posição inicial após a desaluminização) até a superfície(4).

Observamos que as primeiras amostras (precursor, HT-5, HT-10, HT-15 e HT-25) tratadas hidrotérmicamente não apresentaram variações significativas da razão Si/Al superficial. Embora estes resultados estejam dentro do erro experimental eles foram obtidos como uma média de várias medidas podendo sugerir um possível enriquecimento, ainda que pequeno, de átomos de Si na superfície dos grão de zeólito nas amostras HT-5 e HT-10. Paralelamente, os dados de infravermelho (SAR estrutural) mostraram um enriquecimento de Si na rede para este mesmo intervalo de tempo. Na amostra HT-15 observou-se o início do enriquecimento de Al na superfície. Estes resultados nos induzem a admitir uma migração inicial de Al inferior à do Si a qual é suplantada posteriormente quando maior número de átomos de Al retirados da rede chegam à superfície. Coincidentemente a amostra HT-15 é aquela onde a cinética rápida de colapso foi observada.

Observou-se o quase completo desaparecimento de N da superfície das amostras logo após o início do processo de desaluminização. Estes resultados eram esperados uma vez que inicialmente o precursor estava na forma catiônica (NH_4^+) tornando-se descationizado (H^+) pelo efeito da temperatura no início do tratamento hidrotérmico (temperatura $\approx 350^\circ\text{C}$) e subsequentemente ultraestabilizado.

Não foram observadas variações significativas no valor da energia de ligação das linhas Al2p e O1s. Entretanto, observou-se um alargamento da linha Al2p nas amostras desaluminizadas como podem ser observados na Figura 4. Este alargamento está associado às espécies de Al fora da rede que migraram para a superfície, bem como às próprias modificações da rede zeolítica devido sua desaluminização.

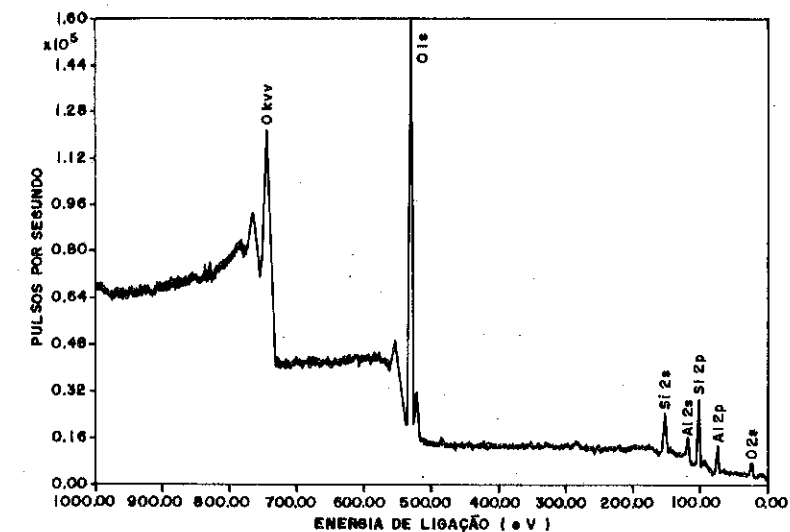


FIGURA 3 - ESPECTRO XPS CARACTERÍSTICO
AMOSTRA: HT 240

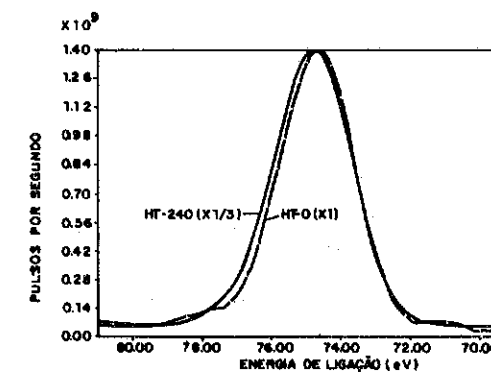


FIGURA 4 - ESPECTROS XPS DA LINHA Al 2p
AMOSTRAS: HT-0 (X1), HT-240 (XV3)

TABELA II

RAZÕES ATÔMICAS SUPERFICIAIS

ZEÓLITO RAZÃO ATÔMICA	HT-0	HT 5	HT 10	HT 15	HT 25	HT 60	HT 240
$\frac{Si2p}{Al2p}$	2,7	3,0	3,0	2,7	2,7	2,3	1,7
$\frac{O 1s}{Al2p}$	5,1	5,1	5,4	5,0	4,9	4,2	3,5
$\frac{Nals}{Al2p}$	< 0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01
$\frac{Mls}{Al2p}$	0,15	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01

TABELA III

ENERGIA DE LIGAÇÃO DAS LINHAS Al2p, Si2p e O1s

ZEÓLITO EB (eV)	HT-0	HT-5	HT-10	HT-15	HT-25	HT-60	HT-240
Si2p	102,65	102,65	102,65	102,65	102,65	102,65	102,65
Al2p	74,6	74,8	74,65	74,75	74,75	74,85	74,8
O1s	531,9	531,95	531,85	531,85	531,9	531,85	531,9

3. CONCLUSÕES

As técnicas utilizadas neste estudo mostraram ser ferramentas importantes no monitoramento das modificações estruturais de volume e de superfície, que acompanham o processo de ultra-estabilização, fornecendo subsídios para o melhor conhecimento das diversas etapas do processo. Através da espectroscopia ao infravermelho pode-se acompanhar o progressivo enriquecimento inicial em silício na rede cristalina bem como a formação de espécies de silício e alumínio fora da rede e o quanto foi preservado das hidroxilas estruturais, estas últimas responsáveis pela atividade catalítica do zeólito (acidez de Bronsted).

A análise térmica diferencial permitiu observar a "cicatrização" da estrutura pela ocupação do Si nos vazios deixados pelo alumínio ao sair da

rede, através do acompanhamento do aumento progressivo da temperatura de colapso da estrutura cristalina. A análise térmica diferencial permitiu ainda caracterizar uma "fase de transição" no processo de desaluminização em que a cinética de colapso é rápida, fato este ainda não relatado na literatura e que está merecendo maior atenção em nossos trabalhos futuros. As análises de superfície sugerem uma possível migração de Si para a superfície, nos primeiros estágios do processo, e mostram, uma clara migração de Al, enriquecendo essa superfície nos estágios subsequentes. O uso simultâneo destas técnicas possibilitaram acompanhar o mecanismo atômico da desaluminização, conhecida como responsável pelas estabilidade térmica e seletividade catalítica dos zeólitos. Este conhecimento constitui subsídio determinante para o planejamento e desenvolvimento de novas gerações de catalisadores de craqueamento em leito fluidizado.

4. REFERÊNCIAS

- (1) Mc Daniel, C.V.; Maher P.K.; Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites; Zeolite Chemistry of Catalysis, J.A. Rabo, ACS Monograph 171, Chapter 4, 285 - 331.
- (2) Martins, R.L. et alii, Hydrothermal treatment of NH_4NaY Zeolite: DTA equipment a tool for simulation the ultrastabilization process; a ser publicado.
- (3) Sohn J.R. et alii, Determination of framework aluminium content in dealuminated Y - type zeolites; a comparison based on unit cell size and wavenumber of I.R. bands, Zeolites, 6, 225 - 227 (1986).
- (4) Lohse V. et alii - Hydroxyl Groups of the nonframework aluminium species in dealuminated Y zeolites, Zeolites, 7, 11 - 13, 1987).
- (5) Scherzer, J., Bass, J.L., Infrared Spectran of Ultrastable Zeolites Derived from Type Y Zeolite, Journal of Catalysis, 28, 100 -115, (1973).
- (6) Wagner, C.D. et alii, Improving the accuracy of determination of line energies by ESCA: Chemical state plots for silicon-aluminium compounds Application of Surface Science, 9, 203 - 213 (1981).
- (7) Scofield, J.H.; Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV. Journal of Electron Spectroscopy and Relat. Phenomena, 8, 129 - 137 (1976).

ESTUDO DA SÍNTESE DE PENTASIS (III): EFEITO DO CO-DIRECIONADOR ETANOL DA FORMAÇÃO DE NÚCLEOS DE ZSM-5

- Lam Yiu Lau¹
 - Janaína Gorne¹
 - Leonardo Nogueira¹

RESUMO

Um método mais eficiente de síntese de zeólito tipo ZSM-5 com o direcionador tetrapropilamônio na forma de hidróxido (TPAOH), com ou sem a presença de etanol como co-direcionador, foi estudado. Esse método envolve a preparação de uma mistura de semente na forma de um gel, amadurecida a temperatura ambiente antes de ser adicionada à mistura final. Tal método também permitiu observar o estágio de nucleação com maior ênfase. O aumento do teor de TPAOH no gel-semente melhora a eficiência da semente, mas o aumento no teor de etanol produz efeito contrário, implicando em que o co-direcionador não atue efetivamente na formação do núcleo como o TPAOH.

ABSTRACT

A more efficient method of synthesis of ZSM-5 type of zeolite with tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH, as structure directing agent (template) with or without the presence of ethanol as co-directing agent was studied. This method involved the preparation of seeding gels, aged before adding to the final mixture. It also allowed one to observe the nucleation stage with more emphasis. Increasing the amount of TPAOH improved the efficiency of the seeds while increasing the amount of ethanol produced the contrary effect. This indicated the co-directing agent did not promote the formation of nucleus as TPAOH did.

1. INTRODUÇÃO

A síntese de zeólito tipo ZSM-5 recebeu bastante atenção na literatura, não somente pela necessidade de se descobrirem métodos mais econômicos e mais eficientes de produzir esse importante tipo de material, mas também porque o estudo da síntese servia como um bom exemplo para compreender como se processa a formação de um zeólito de alto teor de sílica, especialmente na presença de um direcionador típico.

Os fatores que controlam a formação de núcleos de ZSM-5 podem, em particular, ser bastante diferentes daqueles que controlam a formação de núcleos de zeólitos de baixa razão sílica/alumina, como tipo Y e tipo A (1), levando em conta que, fenomenologicamente, foram observados:

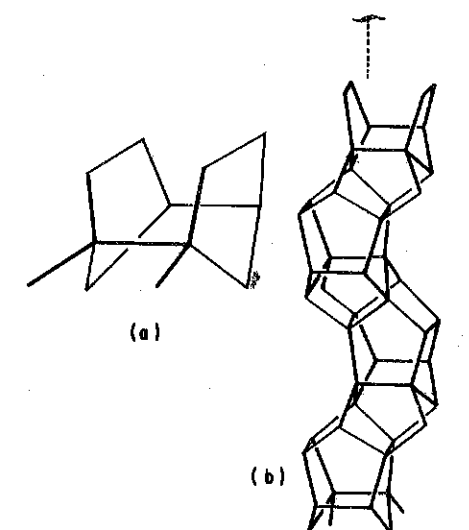
- i) esse tipo de zeólito é formado mais rapidamente à medida que a razão

(1) PETROBRÁS/CENPES - Div. de Catalisadores

de sílica/alumina aumenta, comportamento contrário ao Y e A.

- ii) a presença de um ou mais agentes orgânicos causa complexas interações entre cátions orgânicos e inorgânicos (2).

Além disso, a partir da estrutura cristalográfica do zeólito, pode-se visualizar que as unidades básicas de ZSM-5 contêm anéis de cinco átomos ligados para formar uma estrutura com 12 tetraedros de TO_4 (T=Si, Al). Essas unidades, por sua vez, se juntam na forma de cadeia, que então se interligam para constituir a estrutura de ZSM-5 (3). (Ilustrações (a) e (b)). Assim, a formação de um núcleo de ZSM-5, que possui a maioria ou quase todas as propriedades cristalográficas do zeólito final, pode se processar em várias etapas (4-6). Como um modelo mais simples possível visualizamos: uma primeira etapa de formação de "blocos" (tipo anéis de cinco tetraedros, D-5-R, até cadeias simples) e a segunda etapa de montagem de "blocos" (4-6).



(a) UNIDADE DE 12 TETRAEDROS
 (b) BLOCO NA FORMA DE CADEIA

A literatura contém amplas evidências de que o direcionador convencional, íon de tetrapropilamônio (TPA⁺) promove a formação dos blocos básicos, tais como anéis de D5R (1,2,4,5). Estudos de DTA, RMN e em cristalizações em geral, também mostram que os TPA⁺ ocupam posições nas interseções de canais de ZSM-5, indicando assim que os íons de TPA⁺ também ajudam a reunir os blocos (2,7). Com seu desempenho em ambas as etapas, o TPA⁺ é, conseqüentemente, um excelente nucleador.

Entretanto, nos casos de outros direcionadores, as situações não são tão claras. Em particular, demonstramos recentemente que álcoois de baixo peso molecular e compostos relacionados como cetonas, promovem a formação de zeolito tipo ZSM-5 na presença de uma quantidade mínima de semente sólida ou uma quantidade muito reduzida de direcionadores comuns (8). Entretanto, tais compostos, quando aplicados sozinhos, são eficazes somente numa faixa muito limitada de condições experimentais (1,4,7,8). Assim, além do papel como nucleador, vários outros tipos de funções foram sugeridos para essas moléculas comumente utilizadas como solventes orgânicos, como a de melhorar a mobilidade de espécies na mistura reacional (9) ou de estabilizar as fases de ZSM-5 emergentes (8,10). O presente estudo visa a clarificar o papel desses co-direcionadores, dando enfoque à etapa de formação dos núcleos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As sínteses de zeolitos foram feitas em escala de laboratório, utilizando-se silicato de sódio e sulfato de alumínio como fontes de sílica e alumina respectivamente, hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico para controlar a alcalinidade da mistura reacional, hidróxido de TPA como direcionador e etanol como co-direcionador.

As sínteses foram realizadas das seguintes maneiras: a) pelo método convencional, segundo a patente clássica de Argauer e Landolt (11), designada como método C; b) em dois estágios, designado como método G: no primeiro, o direcionador TPAOH foi misturado com cerca de 10% da fonte de sílica, com ou sem a presença do co-direcionador etanol. O gel formado foi amadurecido a temperatura ambiente durante sete dias e depois utilizado como semente; no segundo estágio, o gel-semente foi misturado com o restante da fonte de sílica, de etanol e a fonte de alumina, para atingir a composição pré-determinada. A mistura final foi então submetida a transformação hidrotérmica, sob pressão autógena e sem agitação, em reatores cilíndricos de aço inoxidável tendo internamente outro cilindro de teflon de capacidade de 35 ml.

As composições das misturas reacionais e das sementes se encontram juntas com os exemplos discutidos. Os procedimentos das caracterizações por difração de raios X (DRX) e por infravermelho (IV) já foram detalhados em publicações anteriores (8,12).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. EFEITO DO USO DE GEL-SEMENTE

A Figura 1 mostra a diferença entre o método utilizando gel-semente (método G) e o método convencional (método C), com um teor de 3% molar de TPAOH por mol de SiO_2 . Observou-se que o método G levou à formação do produto com 100% de cristalinidade um dia mais rápido do que o método C. Esse efeito benéfico do uso de gel-semente fica mais evidente se a quantidade de direcionador for menor. A Figura 2 mostra que com 1,0% de TPAOH por mol de SiO_2 , o método G levou à formação de ZSM-5 com 100% de cristalinidade em 3 dias, enquanto a formação de cristais foi muito lenta com o método C, nunca atingindo 100% de cristalinidade. Foi confirmado também o efeito do etanol como co-direcionador; sua presença melhorou o efeito de TPAOH na síntese, formando zeolito tipo ZSM-5 mais rápida e puramente, conforme publicações anteriores (8).

3.2. EFEITO DE TPAOH NA PREPARAÇÃO DA SEMENTE

Na Figura 3 compara-se o uso de diferentes teores de TPAOH na formação de gel-semente. Nesses casos, a composição final também ficou com diferentes teores de TPAOH. Para facilitar a análise, na Figura 4 são repro-

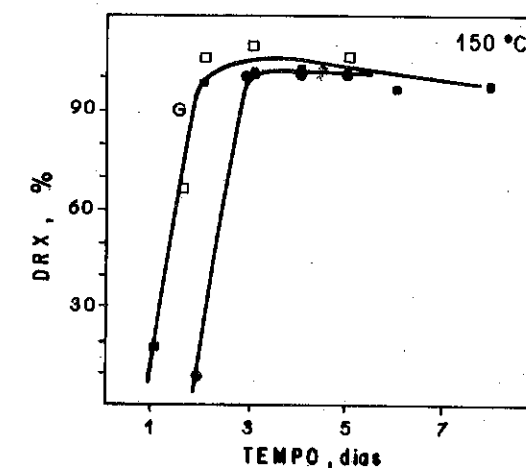


FIG. 1 - EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE

	composição					
	SiO_2	Al_2O_3	OH^-	H_2O	ETOH	TPAOH
FINAL	1	1/60	0,25	24	1	0,03
SEMENTE	1	0	0,25	24	0	0,3
■	MÉTODO G		● MÉTODO C			

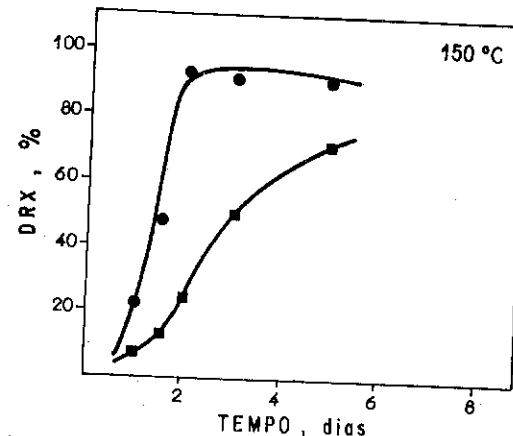


FIG. 5 - EFEITO DO ETANOL NA PREPARAÇÃO DA SEMENTE

		composição					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	OH ⁻	H ₂ O	ETOH	TPAOH
FINAL	1	1	1/60	0,25	24	1	0,005
SEMENTE	● 1	-	-	0,25	24	0	0,05
	■ 1	-	-	0,25	24	1	0,05

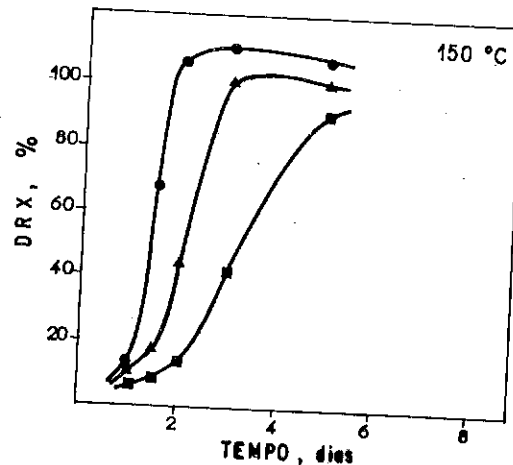


FIG. 6 - EFEITO DO ETANOL NA PREPARAÇÃO DA SEMENTE

		composição					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	OH ⁻	H ₂ O	ETOH	TPAOH
FINAL	1	1	1/60	0,25	24	1	0,01
SEMENTE	● 1	-	-	0,25	24	0	0,1
	▲ 1	-	-	0,25	24	1	0,1
	■ 1	-	-	0,25	24	4	0,1

duzidas as curvas de síntese com teores de TPAOH diferentes, utilizando-se o método clássico C; as outras condições sendo mantidas iguais (8c). Observou-se que, no caso do método G (Fig. 3), houve pouca variação no tempo de indução com o teor de TPAOH utilizado. Entretanto, a cristalinidade final do zeólito foi tão maior quanto maior a quantidade de TPAOH. Em contraste, no método C, à medida em que o teor de TPAOH diminuiu, o tempo de indução aumentou e caiu a cristalinidade de zeólito obtido. A semelhança do tempo de indução, no caso de método G, pode ser interpretada nas três preparações da mesma forma: já havia a formação de um número significativo de núcleos no gel-semente para induzir a formação de ZSM-5 justificando, assim, a designação dada a essas misturas de gel-sementes.

3.3. EFEITO DE ETANOL NA PREPARAÇÃO DO GEL SEMENTE

No segundo tipo de gel semente, etanol foi introduzido na preparação, causando esta adição a queda na atividade das sementes. As Figuras 5 e 6 mostram que as sínteses de zeólitos com o método G, alcançando misturas finais de mesma composição, ficaram mais lentas à medida em que aumentava a fração de etanol colocada na preparação de gel-semente. Esse efeito negativo foi mais evidente com o uso de menor quantidade de TPAOH (Fig. 6).

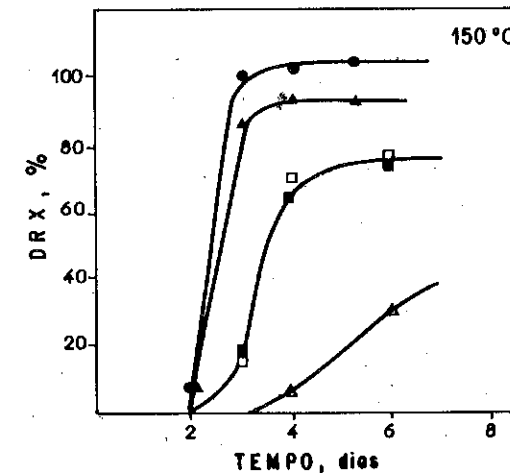


FIG. 4 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TPAOH NA SÍNTESE

		composição					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	OH ⁻	H ₂ O	ETOH	TPAOH
	1	1	1/60	0,25	24	1	Y
	● Y=0,03						
	▲ Y=0,02						
	■ Y=0,01						
	◊ Y=0,005						

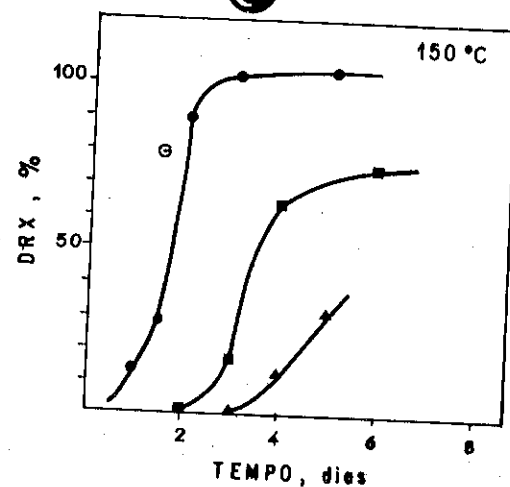


FIG. 2 - EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE

composição final
 $[SiO_2 : Al_2O_3 : OH^- : H_2O : ETOH : TPAOH]$

● 1 : 1/60 : 0,25 : 24 : 1 : 0,01
 ■ 1 : 1/60 : 0,25 : 24 : 1 : 0,01
 ▲ 1 : 1/60 : 0,25 : 24 : 0 : 0,01

● MÉTODO G ■ MÉTODO C

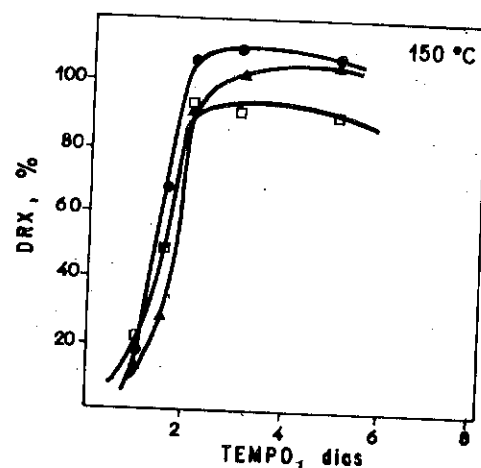


FIG. 3 - EFEITO DO TEOR DE TPAOH NA SEMENTE

composição FINAL
 $[SiO_2 : Al_2O_3 : OH^- : H_2O : ETOH : TPAOH]$

FINAL 1 : 1/60 : 0,25 : 24 : 1 : 0,1 X
 SEMENTE 1 : 0 : 0,25 : 24 : 0 : X

● X = 0,3 ▲ X = 0,1 □ X = 0,05

O efeito retardado da síntese que tem o etanol quando no gel-semente é exatamente o oposto do efeito promotor que possui quando aplicado em conjunto com uma pequena quantidade de direcionador seja TPAOH, seja se-mente sólida ou outros compostos testados (8).

3.4. O PAPEL DO ETANOL NA NUCLEACÃO

Estudos de RMN de soluções de silicatos contendo TPA+ mostram a existência de "blocos" (ex. D5R) desejáveis à formação de ZSM-5. Além disso, a presença de solventes tipo álcoois (incluindo etanol) e DMSO promovem o aumento da intensidade dos sinais atribuídos a essas espécies (4,5), indicando que o conjunto TPA+ e etanol favorece a formação dos blocos básicos.

Entretanto, para a montagem desses blocos, em um possível segundo estágio da formação do núcleo, o papel do etanol ainda não é tão claro. Estudo da quantidade de álcoois simples e de Na+ dentro do cristal formado de ZSM-5 (7) mostrou que aproximadamente quatro moléculas de álcoois se associam com 1 íon de Na+, formando uma estrutura compatível com TPA+ e localizada na interseção dos canais. Assim, o conjunto Na+/etanol também pode desempenhar papel importante na montagem dos blocos, e quando aplicado juntamente com TPA+ várias situações podem ocorrer:

- (1) Os conjuntos Na+/etanol competem com TPA+ para associação com os blocos criando efeito negativo, os primeiros sendo muito menos eficientes do que o TPA presente, mas presentes em grande quantidade.
- (2) Os conjuntos Na+/etanol e TPA+ integram-se sinergeticamente formando núcleos muito rapidamente e de tamanho muito grande, entretanto com número reduzido. Consequentemente, a mistura de semente é menos ativa. Análises preliminares, por IV e DTA, das sementes típicas, após secagem a 120°C por uma noite, mostraram que ambos os tipos de sementes (com ou sem etanol) não apresentaram características significativas de ZSM-5: bandas a 550 cm⁻¹ muito fracas e a decomposição de TPA+ não mostraram forte interação com a rede. Isto implica em que a segunda hipótese de formação rápida de núcleos bem desenvolvidos é menos provável.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou um método mais eficiente de síntese de zeólito tipo ZSM-5, através de preparação de sementes na forma de gel com TPAOH. O co-direcionador que melhora o desempenho de pequena quantidade de direcionador produz gel-sementes menos ativas. O papel duplo do co-direcionador pode ser interpretado através do mecanismo de formação de núcleos de ZSM-5 que pode envolver vários estágios, sendo o co-direcionador

efetivo somente em alguns estágios.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Ruth L. Martins e Cassia Ciccone não somente pelas várias análises de IV e DTA das amostras desse trabalho mas também pelo interesse e atenção dedicados aos trabalhos ligados ao ZSM-5 em geral.

6. REFERÊNCIAS

- Jacobs, P.A. e Martens, J.A., "Synthesis of High Silica Aluminosilicate Zeolites", Elsevier; Amsterdam-Oxford-New York, 1987.
- Derouane, E.G. e Gabelica, Z., J. Solid State Chem. **64**, 296 (1986).
- Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. e Meier, W.M., J. Phys. Chem. **85**, 2238 (1981).
- Boxhoorn, G., Sudmeier, O. e Van Kasteren, P. J.C.S. Chem. Commun. **1416** (1983).
- Groenen, E.J.J., e col. Zeolites **6**, 403 (1986).
- Costa, E. e col., J. Catal. **107**, 317 (1987).
- Song, T. e col., p. 201 em "New Developments in Zeolites Science and Technology, Proc. 7th IZC, Tokyo, 1986", editores: Murakami, Y., Lijima, A. e Ward, J.W., Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, Tokyo, 1986.
- (a) Lam, Y.L. PI 8506248 e Lam Y.L., Fernandes, S.C. e Nogueira, L. PI 8606367.
(b) Lam, Y.L. Fernandes, S.C. e Nogueira, L., p. 12 do anais do X Seminario Brasileiro de Catálise.
(c) Nogueira, L., Martins, R.L. e Lam, Y.L., p. 80 do anais do XI Simposio Iberoam. Cat., Guanajuato, México, 1988.
- Narita, E., J. Cryst. Growth **78**, 1 (1986).
- Barrer, R.M., "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, New York, 1982.
- Argauer, R.J. e Landolt, G.R., US 3702886(1972)
- Nogueira, L. e Lam. Y.L., p. 1278 anais do X simposio Iberom. Cat., Venezuela, 1986.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

SABÕES DE NÍQUEL NA OBTENÇÃO DE ESPÉCIES MULTIMETÁLICAS ESTÁVEIS PARA A CATALISE DE DIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Prof. Dr. Stanley Ivair Klein¹
 Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni¹
 Sandro Geraldo da Silva Moia²
 Kátia Zutin Rasera²

RESUMO

As características químicas de sabões de níquel, tais como sua tendência de constituir agregados com outras moléculas de ácidos graxos (em excesso), água e principalmente com outras moléculas do próprio sabão, são discutidas, tendo em vista sua utilização para a obtenção de espécies multimetálicas estáveis, de interesse para a catálise de dimerização de olefinas.

ABSTRACT

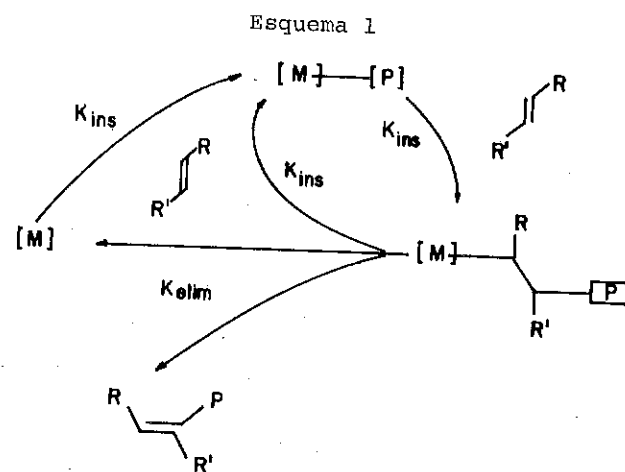
The chemical characteristics of nickel metallic soaps, such as their tendency to form aggregates with other molecules of fatty acids (in excess), water and mainly with other molecules of the soap itself, are discussed, as an approach for the preparation of stable, multimetallic species, which are of interest for the catalytical dimerization of olefins.

1. INTRODUÇÃO

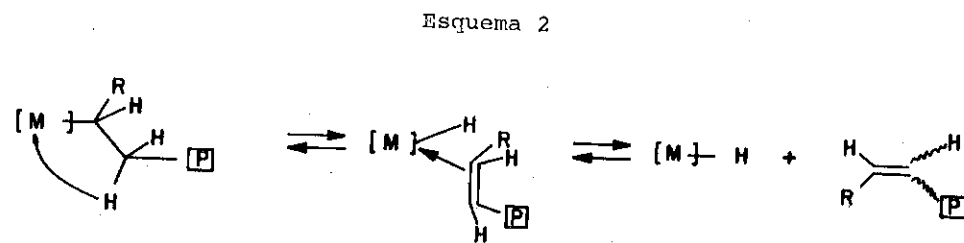
Os processos de oligomerização de olefinas, catalisadas por um sal de um metal de transição e co-catalisadas por um ácido de Lewis, em geral um derivado organometálico de alumínio, são conhecidos pelo nome genérico de processos de Ziegler-Natta. Tais processos tem uma dependência direta com a natureza do metal, de transição empregado. Assim sendo, metais de transição dos grupos anteriores da tabela periódica (grupos IV a VI), possuem acentuada tendência de promover polimerizações, como, por exemplo, a formação de polietileno de alta densidade a partir do eteno e do catalisador $TiCl_3/AlClEt_2$. Metais dos grupos posteriores, principalmente os do grupo VIII, entretanto, favorecem processos de oligomerização, onde os produtos da catálise são na sua maioria dímeros, trímeros e tetrâmeros do monômero de síntese^[1].

- Pesquisadores do Grupo de Organometálicos do Instituto de Química de Araraquara - UNESP.
- Alunos do curso de Pós-Graduação do Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

Estudos da cinética desses processos e a compreensão das forças de ligação entre o carbono e os metais de transição, sugerem um modelo de ciclo catalítico, onde a velocidade de inserção (K_{ins}) dum monômero à cadeia oligomérica, presa ao centro ativo do catalisador, tem que ser superior à velocidade de eliminação da cadeia (K_{elim}), para que ocorra uma polimerização (Esquema 1).

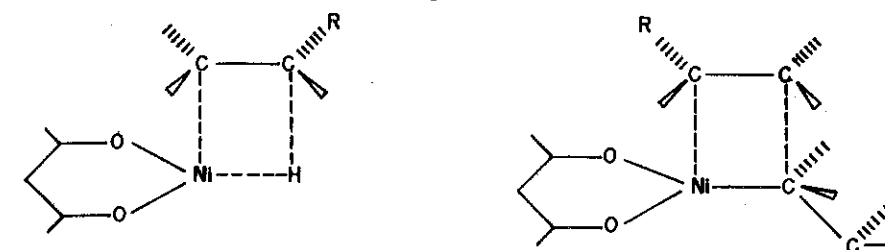


Nos processos de dimerização de olefinas (ou produção de baixos oligômeros), empregam-se complexos de metais como o níquel, ou os de sua família. Tais compostos tem a propriedade de formar ligações σ com resíduos alquílicos, provenientes dos co-catalisadores empregados, e que são termodinamicamente instáveis quanto à sua degradação via uma reação de eliminação de hidrogênio - β (Esquema 2)



Acredita-se que as espécies hidreto assim formadas sejam responsáveis pela coordenação e inserção do primeiro monômero ao centro ativo do catalisador, como mostra no reverso do Esquema 2. Assim, ambas etapas cineticamente importantes na reação, possuem o mesmo tipo de estado de transição. Estudos feitos em várias séries de compostos ativos sugerem que em tais estados o metal apresenta uma geometria planar, como no derivado do bis(acetilacetato)níquel(II). A adoção destas geometrias, aliada à presença

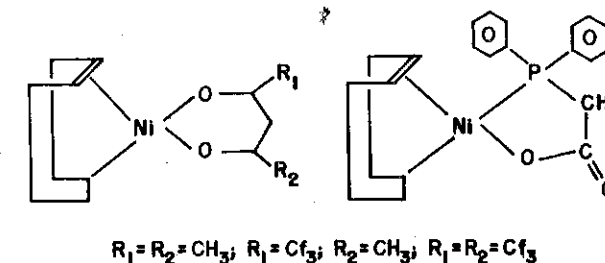
Figura 1



de ligantes duros, aparentemente serve para diminuir a densidade eletrônica do metal, de modo a baixar a energia de ativação dessas etapas^[2].

Foi possível de ser demonstrado que, para complexos solúveis de níquel, a menor densidade eletrônica no metal favorece uma inserção hidreto metálico-olefinas de maneira normal ou hídrica. A formação do dímero pode processar-se entretanto de forma acídica, levando à produção de olefinas lineares (Fig. 1). Essa mudança de orientação de ataque depende apenas de fatores estéricos. Por exemplo, complexos derivados do bis(ciclooctadieno) níquel(0) com ligantes quelatos (Fig. 2) reagem com buteno-1 produzindo octenos com um grau de linearidade de 12%, mesmo que sobre os metais os efeitos eletrônicos sejam distintos^[2].

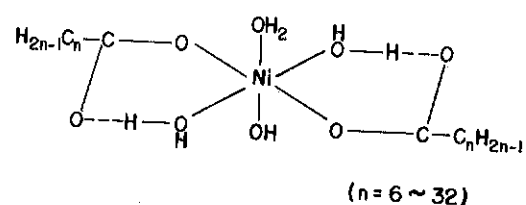
Figura 2



A série de compostos de níquel conhecida pelo nome genérico de "sabões", é composta por derivados de um ácido carboxílico cuja cadeia orgânica excede os seis átomos de carbono (Fig. 3)^[3]. Esses complexos possuem vantagens que são importantes industrialmente: são estáveis até 180°C, a preparação não requer equipamento sofisticado, sendo de baixo custo de produção, além de manter as características químicas desejáveis, pois os carboxilatos mantêm o metal em uma estrutura planar quadrada, com baixa densidade eletrônica (após a remoção das moléculas de água de coordenação pelo co-catalisador durante o ciclo catalítico).

Os sabões de níquel têm sido pesquisados ativamente, principalmente no Japão e Estados Unidos da América do Norte, e os processos têm sido ob-

Figura 3



jetos de patentes industriais^[4]. Do exame dos detalhes experimentais de algumas dessas patentes fica evidente que a atividade catalítica dos sabões depende dos detalhes da preparação e da obtenção de suas soluções.

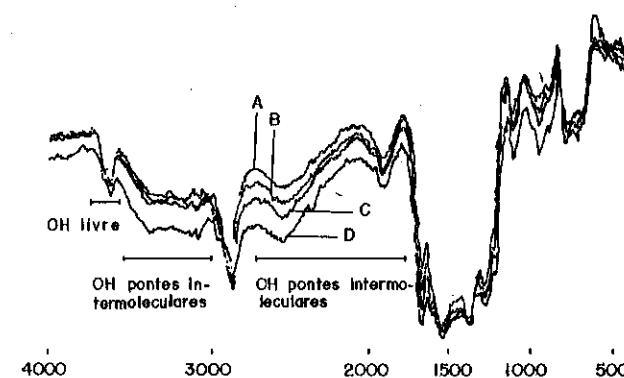
PARTE EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO

O método mais conveniente emprega uma mistura de uma solução do ácido graxo num solvente orgânico e de uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Forma-se rapidamente o sal do ácido graxo, que é retido na fase aquosa. Adiciona-se em seguida um sal de níquel(II). Após a formação do sabão de níquel segue-se a rápida passagem dessa espécie para a fase orgânica da mistura, que fica verde. Essa fase pode ser separada e o solvente evaporado, deixando um resíduo oleoso, grudento, que pode conter até 16% de seu peso em níquel. A espectroscopia vibracional no infravermelho indica que essas pastas não são puras, mas formadas de vários contaminantes, que incluem principalmente a água e o ácido graxo da síntese. O ciclo catalítico onde tais pastas irão ser utilizadas requerem, portanto, a adição de largos excessos do co-catalisador (um organoalumínio), em geral segundo uma relação Ni:Al de 1:50^[4].

O Comportamento Dinâmico das Soluções dos Sabões de Níquel

A Fig. 4 mostra um espectro de infravermelho típico de uma solução de um sabão de níquel (linha superior) e a mesma solução após a adição de quantidades crescentes de ácido graxo (linhas B, C, D). Na figura, estão indicados os três tipos de substâncias hidroxiladas e a sua relação com a estrutura do sabão. Esta figura reflete bem a primeira característica importante do sabão, pois o aumento gradual da banda em 1650 cm^{-1} e o não aparecimento da banda em 1750 cm^{-1} indicam que todo o excesso do ácido adicionado está associado ao sabão. O espectro indica a formação de ligações por ponte de hidrogênio bem definidas, de monômeros RCO_2H ou dímeros $(\text{RCO}_2\text{H})_2$ na mistura.

Figura 4



Essa propriedade de formar misturas íntimas do sabão é comprovada ainda por outros experimentos. Pode-se, por exemplo, provar que um sabão seco pode, quando redissolvido, absorver quantidades apreciáveis do sal de sódio do ácido graxo de síntese. Esse sal isolado é insolúvel em solventes orgânicos. Pode-se substituir moléculas de água por água deuterada, mas em apenas um sítio do sabão, pois somente a banda em 3650 cm^{-1} é deslocada para 2690 cm^{-1} (ν_{OD}). A análise em outras regiões do espectro das soluções resultantes dessa substituição não revela outros efeitos da substituição isotópica, indicando que efeitos do tipo $\text{RCO}_2\text{H} + \text{D}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCO}_2\text{D} + \text{HOD}$ não são importantes ou, então, não ocorrem durante o experimento. Pode-se demonstrar ainda, que a presença de moléculas de água de hidratação, em soluções do sabão em solventes pouco hidrofílicos, é dependente da concentração de ácidos e também do teor de níquel das amostras.

As soluções dos sabões de níquel são destruídas por ácidos e por bases. O acompanhamento da destruição dos sabões nessas condições pode ser realizado espectroscopicamente. Por exemplo, tratando-se uma solução do sabão (em éter de petróleo purificado) com uma solução aquosa de HCl por tempos cada vez maiores, obtêm-se uma série de espectros que mostram, primeiro, a absorção de água, o aumento das pontes de hidrogênio intermoleculares, a liberação do ácido graxo com a formação de dímeros $(\text{RCO}_2\text{H})_2$ bem definidos e de pontes entre o ácido e a água, com o desaparecimento gradual das bandas espectrais em 790 cm^{-1} , associadas a deformações dos anéis RCO_2Ni . Durante o experimento, a solução orgânica torna-se incolor, e o ácido graxo pode ser recuperado quantitativamente, enquanto que a fase aquosa se torna verde indicando a formação de aquo-complexos de níquel(II). O contato entre soluções do sabão e soluções aquosas de substâncias alcali-

nas causa praticamente o mesmo efeito, porém observa-se antes, a remoção do ácido graxo da solução orgânica com a concomitante precipitação de Ni(OH)_2 .

As soluções dos sabões de níquel também podem ser destruídas pela contaminação com solventes orgânicos coordenantes, em especial acetato de etila. Nessas condições ocorre a precipitação de hidroxí-sais do tipo $[\text{Ni(OH)(O}_2\text{CR)}]$. Provavelmente, a ação desses solventes é a de quebrar as pontes de hidrogênio do sabão, alterando o frágil equilíbrio que mantém as espécies em solução. Após a precipitação, entretanto, tais solventes não permanecem associados ao metal.

Essas experiências mostram a possibilidade de se tratar as soluções dos sabões de níquel de modo a se atingir um compromisso entre a solubilidade das espécies e o teor de contaminantes dessas soluções. Processos especiais de descontaminação e secagem dessas espécies estão sendo desenvolvidos em nossos laboratórios e têm resultado em amostras microcristalinas, não-vitreas, extremamente solúveis mesmo em hidrocarbonetos alifáticos. As análises elementares (C,H,Ni) e as medidas de peso molecular por crioscopia em benzeno, indicam que os compostos são dímeros do tipo $[\text{Ni}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CR})_3]$ e trímeros do tipo $[\text{Ni}_3(\text{OH})(\text{O}_2\text{CR})_3]$. O teor total em níquel nessas amostras chega a ser cerca de 12% superior ao dos sabões originais.

Em consonância com nossas observações, J. Goulon e colaboradores^[5] estudaram soluções de octoatos de níquel e de cobalto por EXAFS. Tais autores determinaram que, nesses casos, os átomos de níquel estariam coordenados a pelo menos quatro ânions carboxilatos monodentados. O restante da geometria octaédrica do metal seria composta por moléculas de água e existiram espécies poliméricas em solução com pouca rigidez. Após redução dessas soluções por AlEt_3 , os espectros de EXAFS seriam dominados por sinais indicativos de interações Ni...Ni cujas distâncias de ligação seriam comparáveis às do níquel metálico, o que sugeriu àqueles autores a presença de "clusters" de até 10 átomos de níquel nessas soluções reduzidas.

CONCLUSÕES

À parte de nossas evidências químicas e espectroscópicas coincidirem com as observações de Goulon e colaboradores^[5] é necessário enfatizar que, como demonstramos, tais "clusters" podem eventualmente ser isolados. Sua estabilidade, inclusive ao ar, pode servir de base para se reformular os mé-

todos de preparação de soluções cataliticamente ativas. É mecanisticamente provável, entretanto, que a existência de tais "clusters" pode ter um maior impacto, visto que os mecanismos de inserção, eliminação, formação de hidretos, discutida na parte introdutória, podem ser bastante alterados pela proximidade de dois ou mais centros ativos. Um grande avanço em oligomerizações de olefinas será alcançado quando for descoberto um catalisador capaz de proporcionar oligomerizações lineares a partir de olefinas e "clusters" metálicos certamente poderão vir a ser os precursores adequados para tais conversões.

REFERÊNCIAS

1. John Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, N.Y. 1979 (1ª Ed.).
2. M. Peukert, E. Keim, S. Storp e R.S. Weber, J. Mol. Catal. 20 (1983) 115.
3. J.N. van Niekerk e F.R.L. Schoening, Acta Cryst. 6 (1953) 609.
4. S. Takikawa, S. Niimya - Patente japonesa 58-180434 (1983). D. Le Pennec, D. Commerese, Y. Chauvin. Patente americana 4.316.851. (1982), S. Hoshiyama, S. Fukushima, H. Kobayashi, H. Takamatsu, Patente inglesa 2.011.464A (1973).
5. J. Goulon, E. Georges, C. Goulon-Gineto, Y. Chauvin, D. Commerreuc, H. Dexpert e E. Freund, Chem. Phys. 83 (1984) 357.

SÍNTESE DE TIOÉTERES AROMÁTICOS NÃO-SIMÉTRICOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE PALÁDIO CONTENDO TRIFENILFOSFINA, TRIFENILARSINA E TRIFENILESTIBINA.

. Roberto Santos Barbiéri¹
 . Antonio Carlos Massabni²
 . Carlos Roberto Belatto³

RESUMO

Estuda-se a habilidade de complexos de paládio e platina contendo trifetilfosfina (PPh₃), trifenilarisina (AsPh₃) e trifenilestibina (SbPh₃) em promover a substituição nucleofílica no iodobenzeno por ânions tiolatos. Os complexos de paládio dos tipos [PdCl₂L₂] e [PdL₄] (L=PPh₃, AsPh₃ ou SbPh₃) catalisam as reações de iodobenzeno com tiocresol e 2-mercaptopentotiazol. Os rendimentos dos tioéteres correspondentes foram de 64 a 85%, para os experimentos em pequena escala. Essas reações não ocorrem em ausência dos complexos de paládio ou em presença dos complexos de platina análogos.

ABSTRACT

The ability of Pd and Pt complexes containing triphenylphosphine (PPh₃), triphenylarsine (AsPh₃) and triphenylestibine (SbPh₃) in promoting nucleophilic substitution on iodobenzene by thiolates anions was studied. Pd complexes of the types [PdCl₂L₂] and [PdL₄] (L=PPh₃, AsPh₃ or SbPh₃) catalyze reactions of iodobenzene with thiocresol and 2-mercaptobenzothiazole. Yields of the corresponding thioethers were about 64 to 85%, in small scale experiments. Such reactions do not occur in the absence of Pd complexes or in the presence of the analogous Pt complexes.

1. INTRODUÇÃO

Soluções de nitrato de prata em etanol ou de iodeto de sódio em acetona são empregadas na identificação de haletos de alquila sendo úteis, inclusive, na classificação das estruturas desses compostos. No entanto, no caso de haletos de arila, nos quais o halogênio está ligado diretamente ao anel aromático, e de haletos de vinila, as reações de deslocamento direto ou de solvólise com as soluções de nitrato de prata e de iodeto de sódio não ocorrem⁽¹⁾. Os haletos de vinila e de arila também são inertes a reagentes nucleófilos comuns, como OH⁻, OR⁻, NH₃ e CN⁻, não podendo ser convertidos em enóis ou fenóis ou ainda em éteres, aminas ou nitrilas, nas condições em que essas classes de compostos são formadas pelo deslocamento nucleofílico com haletos de alquila^(2,3).

¹ Biólogo, Professor Assistente-Doutor do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP.

² Bacharel em Química, Professor Titular e Diretor do Instituto de Química-UNESP.

³ Bacharel em Química, Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP, Instituto de Química-UNESP.

Os haletos de arila com grupos retiradores de elétrons são ativados para a substituição nucleofílica. Na ausência desses grupos, a substituição do halogênio exige condições especiais como a presença de bases fortes e/ou altas temperaturas. A preparação de fenol a partir do clorobenzeno, por exemplo, requer a presença de hidróxido de sódio a 6-8% em massa, temperatura de 350 °C e 315 atmosferas de pressão⁽²⁾. Nesse caso, o mecanismo é de substituição nucleofílica e envolve um deslocamento em duas etapas com a formação de um complexo intermediário no qual a carga do íon carbônio é distribuída pelos átomos do anel aromático. Esse mecanismo, denominado de substituição nucleofílica aromática, e usualmente simbolizado por S_NAr, é raro em reações de haletos de arila não ativados⁽³⁾. Os casos em que esse mecanismo foi descrito ocorreram em presença de solventes polares apróticos para aumentar a reatividade dos nucleófilos^(4,5) e/ou de fluoretos de arila, que geralmente são mais reativos que os outros haletos de arila em reações do tipo S_NAr⁽⁶⁾.

A substituição aromática nucleofílica em haletos de arila pode ocorrer também através de mecanismo eliminação-adição via formação de intermediário arino. A preparação de anilina a partir de clorobenzeno ilustra esse tipo de mecanismo. A reação ocorre em presença de uma base forte, geralmente o íon amideto NH₂⁻, em meio de amônia líquida a -33 °C. A etapa de eliminação se dá pela abstração de um próton orto do clorobenzeno, pelo íon amideto, com formação de um carbânion, seguida pela perda do íon cloreto e formação de benzino. Na etapa de adição o íon amideto ataca o benzino, formando outro carbânion, que reagindo com a amônia, leva à formação da anilina^(2,7).

Outras alternativas para as reações de substituição em haletos de arila não-ativados são a substituição aromática S_N1 e a substituição catalisada por complexos de metais de transição. O primeiro tipo de reação é iniciado quando o haleto de arila é forçado a receber um elétron de uma espécie fortemente doadora de elétrons e o elétron entra em um orbital π-antiligante ou em orbital atômico não preenchido, principalmente do iodo ou do bromo. Em qualquer caso ocorre a formação de um ânion radical de vida curta que se decompõe pela saída do íon haleto formando um radical arila^(3,8). No caso de substituições catalisadas, complexos de paládio zero-valentes ou bivalentes, entre outros, são empregados para promover a substituição de haletos de arila por cianetos^(9,10), ânions acetiletos em geral^(11,12), ânions tiolatos^(13,14) etc.

A seguir é feita a descrição da preparação de tioéteres aromáticos não-simétricos e a discussão dos resultados obtidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes, solventes e gases

Complexos de paládio e platina preparados no laboratório^(15,16); gás nitrogênio, Oxigênio do Brasil; etanol, Merck; iodobenzeno, preparado no laboratório⁽¹⁷⁾; tiocresol, Eastman Organic Chemicals; sódio metálico, Merck; *t*-butanol, Merck; *n*-pentano, Vetec; 2-mercaptobenzotiazol, Inlab; butil-lítio a 15% m/v em hexano, Merck.

2.2. Preparação dos tioéteres aromáticos não-simétricos

Os procedimentos a seguir descrevem as preparações dos tioéteres catalisadas por $[Pd(PPh_3)_4]$ a partir de reação com iodobenzeno. Todas as condições descritas para as preparações em pequena escala prevalecem para os experimentos em que o catalisador foi substituído por outros complexos de paládio e platina. O experimento em escala preparativa foi realizado somente para a obtenção do fenil-*p*-tolilsulfeto tendo o $[Pd(PPh_3)_4]$ como catalisador.

Os termos catalisador e catálise, ou suas variações, serão empregados nesse trabalho, assim como em boa parte dos artigos especializados da literatura, para denotar a capacidade de certos compostos em promover reações específicas. Essas reações não ocorrem em ausência desses compostos ou, se ocorrem, têm rendimentos significativamente inferiores. Assim, no sentido estrito da definição de catalisador⁽¹⁸⁾, nenhum estudo específico foi realizado para os sistemas por nós investigados. Também não foram feitas análises dos resíduos das reações nesses sistemas com o objetivo de se determinar a composição dos eventuais compostos de paládio ou platina que ali estivessem presentes.

2.2.1. Preparação do fenil-*p*-tolilsulfeto

Em pequena escala: Em um frasco tipo Schlenk sob atmosfera de nitrogênio adicionam-se 20,0 mL de etanol anidro previamente degaseificado pela passagem de corrente de gás nitrogênio, 0,22 mL (2,0 mmoles) de iodobenzeno, 0,249 g (2,0 mmoles) de tiocresol, 0,385 g (4,0 mmoles) de *t*-butóxido de sódio (preparado da reação de sódio metálico e *t*-butanol) e 0,023 g ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mmoles, 1 mol%) de $[Pd(PPh_3)_4]$. Mantém-se o sistema sob refluxo e agitação magnética em atmosfera de nitrogênio por 3 horas. Resfria-se, transfere-se a mistura para um balão de fundo redondo de 100 mL com junta esmerilhada. Lava-se o frasco Schlenk com pequena porções de pentano que são juntadas ao balão. Remove-se os solventes em um evaporador rotatório e extrai-se o fenil-*p*-tolilsulfeto do resíduo com pentano. Lava-se com água, evapora-se o solvente e mantém-se o óleo de cor acastanhada à temperatura de aproximadamente 110 °C durante 30 minutos. Massa

de $C_{13}H_{12}S$ líquido = 0,329 g (82,0% de rendimento).

Em escala preparativa: Procedê-se como anteriormente, empregando-se 50,0 mL de etanol anidro, 5,5 mL (20,0 mmoles) de iodobenzeno, 2,484 g (20,0 mmoles) de tiocresol, 3,84 g (40,0 mmoles) de *t*-butóxido de sódio e 0,115 g (0,10 mmoles, 0,5 mol%) de $[Pd(PPh_3)_4]$. Massa de $C_{13}H_{12}S$ líquido = 3,745 g (93,5% de rendimento).

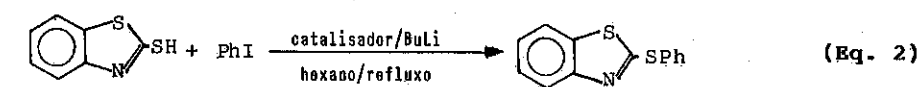
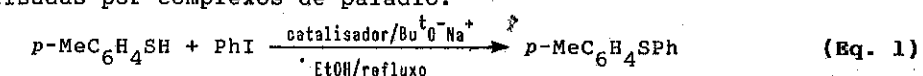
2.2.2. Preparação do fenilbenzotiazol-2-sulfeto

Procedê-se como em 2.2.1., em pequena escala, empregando-se 0,22 mL (2,0 mmoles) de iodobenzeno, 0,335 g (2,0 mmoles) de 2-mercaptobenzotiazol, 1,7 mL de solução de butil-lítio a 15% (m/v) em hexano (4,0 mmoles de BuLi) e 0,023 g (2,0 mmoles, 1 mol%) de $[Pd(PPh_3)_4]$. Massa de $C_{13}H_9NS_2$ líquido = 0,363 g (74,6% de rendimento).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de preparação de tioéteres não-simétricos pela substituição nucleofílica de haletos de arila por ânions tiolatos, catalisadas por complexos de metais de transição, não requerem reatores especiais, altas temperaturas e/ou pressões elevadas. Elas podem ser feitas em frascos tipo Schlenk em atmosfera de nitrogênio e refluxo.

As equações 1 e 2 a seguir representam esquematicamente as reações de *p*-tiocresol e 2-mercaptobenzotiazol com iodobenzeno, respectivamente, catalisadas por complexos de paládio.



As reações não ocorrem em ausência do catalisador de paládio ou em presença de $Na_2[PdCl_4]$, que é o precursor para as síntese dos complexos de paládio empregados como catalisadores, de $H_2[PtCl_6]$ ou dos complexos de platina dos tipos $[PtCl_2L_2]$ (L = PPh_3 , $AsPh_3$, $SbPh_3$) e $[PtL_n]$ (L = PPh_3 , $AsPh_3$, $n = 4$; L = $SbPh_3$, $n = 3$). A reação esquematizada na equação 2 não ocorre em qualquer das condições estudadas quando *t*-butóxido de sódio é empregado com o objetivo de promover a abstração do próton do grupo tiol. Nesse caso foi necessário o emprego de uma base mais forte, tendo sido utilizada uma solução de butil-lítio em hexano.

A caracterização do fenil-*p*-tolilsulfeto e do fenilmercaptobenzotiazol-2-sulfeto obtidos foi feita por ressonância magnética nuclear protônica a partir de espectros registrados no espectrofotômetro de RMN Varian EM360 do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP. Empregaram-se clorofórmio deuterado e tetrametilsil-

lano como solvente e referência interna, respectivamente. O sinal a 2,9 ppm atribuído ao próton do grupo tiol do tiocresol e o sinal a 2,8 ppm atribuído ao mesmo tipo de próton do 2-mercaptobenzotiazol desaparecem completamente nos respectivos produtos das reações desses compostos com o iodobenzeno.

A Tabela 1 apresenta os rendimentos obtidos para as duas reações estudadas, para as quais o $[Pd(PPh_3)_4]$ é o catalisador mais eficiente. No entanto, os outros complexos de paládio, que também promovem essas reações, proporcionam a obtenção dos tioéteres em rendimentos próximos daquele obtido com o $[Pd(PPh_3)_4]$. Na reação de *p*-tiocresol, em pequena escala, o emprego de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ou $[PdCl_2(AsPh_3)_2]$, por exemplo, permitiram obter o fenil-*p*-tolilsulfeto com rendimentos de 77,5 e 78,0%, respectivamente, enquanto que com o $[Pd(PPh_3)_4]$ esse rendimento foi de 82,0% nas mesmas condições. Na preparação de fenilbenzotiazol-2-sulfeto, com o emprego de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, $[PdCl_2(AsPh_3)_2]$ e $[Pd(PPh_3)_4]$, os rendimentos foram de 73,5, 71,0 e 84,5%, respectivamente. Assim, se o rendimento da reação não for um fator limitante, ao invés de se empregar o $[Pd(PPh_3)_4]$ como catalisador, deve-se utilizar os complexos de Pd(II) em virtude da facilidade com que são preparados e armazenados. Enquanto os complexos $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, $[PdCl_2(AsPh_3)_2]$ e $[PdCl_2(SbPh_3)_2]$ são muito estáveis ao ar, de fácil manipulação, de preparação simples e rápida, o $[Pt(PPh_3)_4]$ se decompõe ao ar, é de preparação mais complexa e de difícil manipulação.

MIGITA et al. (13) e KOSUGI et al. (14) estudaram reações catalisadas por $[Pd(PPh_3)_4]$ de sulfenilação de haletos de arila em diversos solventes. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a preparação de difenilsulfeto e de fenil-*p*-tolilsulfeto. Verificou-se que a reatividade dos haletos de arila diminui na ordem iodobenzeno > bromobenzeno > fluorobenzeno. Nas reações em que o catalisador não foi utilizado, empregou-se o dimetilsulfóxido porque o ânion tiolato pode ser considerado mais reativo em solvente aprótico que em solvente prótico.

KOSUGI et al. (14) verificaram que a reação do *p*-iodotolueno e tiofenol não se processa por mecanismo S_N1 porque ela não é inibida pela presença de dinitrobenzeno que é conhecido como um bom inibidor para a reação S_N1 . Por isso foi proposto um mecanismo para a reação envolvendo um aduto oxidativo do haleto de arila com o Pd(0) que reagindo com o ânion tiolato formaria o sulfeto orgânico, como representado nas equações 3a e 3b.

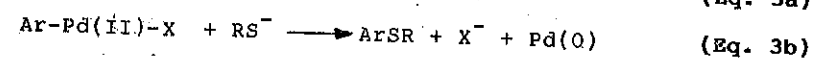
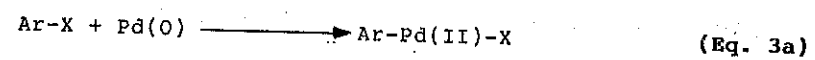
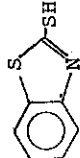


Tabela 1. Influência de catalisadores nas reações de *p*-tiocresol (I) e de 2-mercaptobenzotiazol (II) com iodobenzeno, sob refluxo e em presença de bases.

ArX (mmoles)	Tiol (mmoles)	Base (mmoles)	Catalisador (mmoles)	Solvente	Tioéter (rend. %)
PhI(2)	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH(2)	Bu ⁻ O ⁻ Na ⁺ (4)	-	EtOH	0
	(I)		complexos* (0,02)	EtOH	0
			$[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (0,02)	EtOH	77,5
			$[PdCl_2(AsPh_3)_2]$ (0,02)	EtOH	78,0
			$[PdCl_2(SbPh_3)_2]$ (0,02)	EtOH	66,4
			$[Pd(PPh_3)_4]$ (0,02)	EtOH	82,0
			$[Pd(AsPh_3)_4]$ (0,02)	EtOH	64,1
			$[Pd(SbPh_3)_4]$ (0,02)	EtOH	67,1
PhI(20)	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH(20)	Bu ⁻ O ⁻ Na ⁺ (40)	$[Pd(PPh_3)_4]$ (0,10)	EtOH	93,5
PhI(2)		BuLi(4)	-	Hexano	0
	(II)		complexos* (0,02)	Hexano	0
			$[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (0,02)	Hexano	73,5
			$[PdCl_2(AsPh_3)_2]$ (0,02)	Hexano	71,0
			$[PdCl_2(SbPh_3)_2]$ (0,02)	Hexano	64,0
			$[Pd(PPh_3)_4]$ (0,02)	Hexano	84,5
			$[Pd(AsPh_3)_4]$ (0,02)	Hexano	73,7
			$[Pd(SbPh_3)_4]$ (0,02)	Hexano	72,1

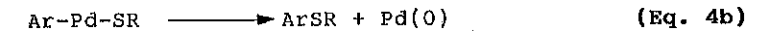
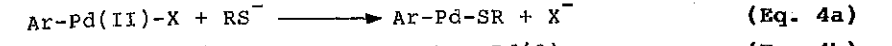
*Complexos = $Na_2[PdCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$, $[PtCl_2]_2$ (L = PPh_3 , $AsPh_3$, $SbPh_3$, $[Pt]_n$) (L = PPh_3 , $AsPh_3$, $n = 4$; L = $SbPh_3$, $n = 3$)

Tabela 2. Influência do catalisador e do solvente na preparação de difenilsulfeto (I) e de fenil-p-tolilsulfeto (II) a partir de haletos de arila (ArX) e de tiofenol (PhSH).

ArX (mmoles)	Tiol (mmoles)	Bases (mmoles)	Catalisador (mmoles)	Solvente ^a (20 mL)	Temperatura (°C)	Sulfeto (rendimento %)	Referência
PhI(2)	PhSH(2)	Bu ^t O ⁻ Na ⁺ (4)	[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMSO	100	I(22)	13
			[Pd(PPh ₃) ₂](0,08)	DMSO	100	I(83)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMF	100	I(59)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	CH ₃ CN	refluxo	I(11)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	Bu ⁿ OH	refluxo	I(100)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	EtOH	refluxo	I(100)	13
PhBr(2)	PhSH(2)	Bu ^t O ⁻ Na ⁺ (4)	[Pd(PPh ₃) ₄](0,02)	EtOH	refluxo	I(0)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	EtOH	refluxo	I(97)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMSO	100	I(7)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMSO	100	I(82)	13
PhCl(2)	PhSH(2)	Bu ^t O ⁻ Na ⁺ (4)	[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	EtOH	refluxo	I(19)	13
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	Bu ⁿ OH	refluxo	I(100)	13
p-MeC ₆ H ₄ I(2)	PhSH(2)	Bu ^t O ⁻ Na ⁺ (4)	[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMSO	100	I(traços)	13,14
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMSO	100	II(0)	13,14
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	DMSO	100	II(78)	13,14
			[Pd(PPh ₃) ₄](0,08)	EtOH	refluxo	II(85)	13,14

a. DMSO= dimetilsulfóxido; DMF= dimetilformamida; CH₃CN= acetonitrila; BuⁿOH= n-butanol; EtOH= etanol.
 b. Rendimentos determinados por cromatografia gasosa.

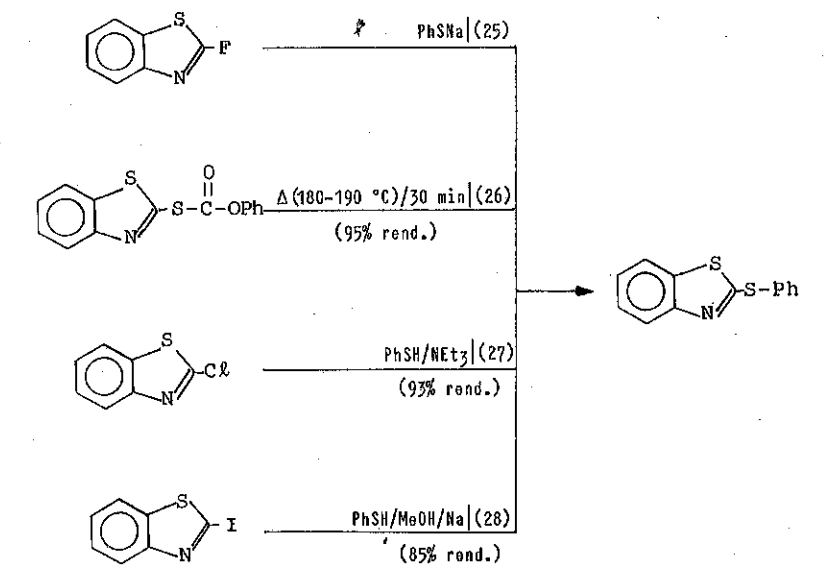
A etapa inicial da reação entre o aduto oxidativo e o ânion tiolato da equação 3b supõe-se ser uma substituição nucleofílica no átomo de paládio no aduto (equação 4a). A eliminação reductiva no produto substituído produz o sulfeto de arila, regenerando o complexo de paládio(0) (equação 4b) (13).



Como as condições de síntese para os teoéteres estudados neste trabalho foram iguais às descritas por MIGITA et al. (13), os mecanismos envolvidos devem ser os mesmos.

Os métodos de preparação do fenilbenzotiazol-2-sulfeto por nós encontrados na literatura estão apresentados no Esquema 1 e nenhum deles envolve substituição nucleofílica de haletos de arila. O interesse de se obter o mercaptobenzotiazol está, entre outros, na utilização desse composto e de seus derivados como aceleradores de processos de vulcanização de borracha (19), como fungicida (20) e desfolhante (21) e antimicrobiótico (22). Esses compostos são empregados também em emulsões fotográficas (23) e na preparação de uma classe de compostos de platina com possível atividade anticarcinogênica (24).

Esquema 1. Métodos de preparação de fenilbenzotiazol-2-sulfeto descritos na literatura



AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao PRONAC, à COPENE-Petroquímica do Nordeste S.A. e ao CNPq pelo suporte financeiro.

BIBLIOGRAFIA

1. SHRINER, Ralph L. *Identificação sistemática dos compostos orgânicos: manual de laboratório*, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1983. 520p.
2. MORRISON, Robert Thornton & BOYD, Robert Neilson. *Organic Chemistry*. 3ª ed. Boston, Allyn and Bacon, Inc., 1975. p. 817-45.
3. BUNNET, Joseph F. The remarkable reactivity of arylhalides with nucleophiles. *Journal of Chemical Education*, New York, 51(5):312-4, maio, 1974.
4. BRADSHAW, Jerald S. et alii. The reaction of the bromo- and fluoro-naphthalenes with butyl mercaptide in dimethyl sulfoxide. *The Journal of Organic Chemistry*, Washington, 37(15):2381-3, jul., 1972.
5. COX, B.G. & PARKER, A.J. Solvation of ions. XVIII. Protic-dipolar aprotic solvent effects of the free energies, enthalpies, and entropies of activation of an S_NAr reaction. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, 95(2):408-10, jan., 1973.
6. LIOTTA, Charles L. & PINHOLSTER, Daniel F. Mechanism of nonactivated bimolecular aromatic nucleophilic substitution. Reaction of meta- and para-substituted fluorobenzenes with piperidine. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, London, 1245, nov., 1969.
7. SOLOMONS, T.W. Graham. *Organic Chemistry* 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1980. p.60-6.
8. BUNNETT, Joseph F. & CREARY, Xavier. Arylation of arenothiolate ions by the S_{RN}1 mechanism. A convenient synthesis of diaryl sulfides. *The Journal of Organic Chemistry*, Washington, 39(21):3173-4, out., 1974.
9. SEKIYA, A. & ISHIKAWA, N. Facile synthesis of aryl cyanides from iodides catalyzed by a palladium-triphenylphosphine complex. *Chemistry Letters*, Tokyo, 277-8, 1975.
10. TAKAGI, K. et alii. Palladium(II)-catalyzed synthesis of aryl cyanides from aryl halides. *Chemistry Letters*, Tokyo, 471-4, 1973.
11. SONOGASHIRA, K. et alii. Convenient synthesis of acetylenes. Catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromo alkenes, iodo arenes, and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, Oxford, 4467-70, dez., 1975.
12. DIECK, H.A. & HECK, R.F. Organophosphinepalladium complexes as catalysts for vinylic hydrogen substitution reactions. *Journal of the American Chemical Society*, Columbus, 96(4):1133-6, fev., 1974.
13. MIGITA, Tashihiko et alii. The palladium catalyzed nucleophilic substitution of aryl halides by thiolate anions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 53(5):1385-9, maio, 1980.
14. KOSUGI, Masanori et alii. Reactions of aryl halides with thiolate anions in the presence of catalytic amounts of tetrakis(triphenylphosphine)palladium preparation of aryl sulfides. *Chemistry Letters*, Tokyo, 13-4, 1978.
15. HARTLEY, F.R. Starting materials for the preparation of organometallic complexes of platinum and palladium. *Organometallic Chemistry Reviews A*, Lausanne, 6:119-37, 1970.
16. BARBIÉRI, Roberto Santos et alii. Unusual behaviour of triphenylstibine complexes of zerovalent platinum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, London, 1617-8, nov. 1987.
17. DAINS, F.B. & BREWSTER, R.Q. Iodobenzene. *Organic Synthesis Collective*, New York, 1:323-4, 1956.

18. CIOLA, Remolo. *Fundamentos de Catálise*. São Paulo, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 378p.
19. CHATTERJEE, P.N. & SIRCAR, A.K. Kinetic studies on vulcanization accelerated with 2-mercaptobenzothiazole. *J. Appli. Polymer. Sci.*, 8:1667-76, 1964. In: *Chemical Abstracts*, Columbus, 61:8500a, set., 1964.
20. CHATTERJEE, M.G. et alii. Rapid assay for fungicides. *Defence Sci. J.*, New Delhi, 11(3):170-5, 1961. In: *Chemical Abstracts*, Columbus, 61:3630h, ago., 1964.
21. ROZHKOVA, N.K. Study of new defoliant and desiccants. In: *WATER.VSES. SOVESHCH. DEFOLIATSII DESIKATSII S-KH, KUL'T, Ist.*, 1972(Pub.1974), 137-43. In: *Chemical Abstracts*, Columbus, 85:187622z, dez., 1976.
22. COSSEY, H.D. et alii. Some antimicrobial compounds in the heterocyclic series. IV. Nonphotosensitizing basic ethers in the benzothiazole series. *Journal of the Chemical Society*, London, 954-73, 1965.
23. ENDO, Ichiro. Thermally developable, light-sensitive material. *Ger. Offen. 2,558,951*, 1976, Japan(Patente). In: *Chemical Abstracts*, Columbus, 86:148796k, maio, 1977.
24. DEHAND, J. & JORDANOV, J. Complexes of Pt(II), Pd(II), Rh(I) and Rh(II) with nitrogen and sulphur-containing heterocyclic ligands of biological interest. Synthesis, Characterization and influence of pH. *Inorganica Chimica Acta*, Lausanne, 17:37-44, 1976.
25. TODESCO, Paolo Edgardo & VIVARELLI, Piero. Benzothiazoles; synthesis and nucleophilic reactivity of some 2-fluorobenzothiazoles. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 22(1):16-7, 1964. In: *Chemical Abstracts*, Columbus, 61:8291f, set., 1964.
26. CHEN, C.H. Thermal decomposition of S-2-benzothiazole thiocarbonates. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Harrisonville, 13:1079-84, out., 1976.
27. BROOKER, L.G.S. et alii. Color and constitution. II. Absorptions of related vinylene-homologous series. *Journal of the American Chemical Society*, Columbus, 63(11):3192-203, nov., 1941.
28. TODESCO, Paolo Edgardo & VIVARELLI, Piero. Recherche benzotiazoli Nota V. Reattività anomala dei 2-iodio-benzotiazoli con tiofenolo. *Gazzeta Chimica Italiana*, Roma, 94:435-43, 1964.

ESTUDO DA REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS ENTRE O BENZENO E O ÁCIDO TRICLOROACÉTICO EM PRESENÇA DE HALOGENETOS METÁLICOS DOS GRUPOS 4B, 5B E 6B.

. Adelina Costa Neto ¹
. Rosane A. S. San Gil ²

RESUMO

São apresentados os resultados obtidos para a reação de Friedel-Crafts entre o benzeno e o ácido tricloroacético com emprego de tetracloreto de zircônio, pentacloreto de nióbio, pentacloreto de tântalo e pentacloreto de molibdênio como ácidos de Lewis. As reações foram efetuadas em condições estabelecidas como padrão, isto é, quatro horas de refluxo e proporção molar ácido halogenado, ácido de Lewis e benzeno de 1,0:1,5:45,0, respectivamente, e para o tetracloreto de zircônio, com variação do tempo de reação e da razão molar ácido halogenado: ácido de Lewis. Dentre os catalisadores testados o pentacloreto de molibdênio foi o mais ativo, seguido do tetracloreto de zircônio, pentacloreto de nióbio e pentacloreto de tântalo, com conversões que variam, em condições padrão, de 80 a 4%, respectivamente.

ABSTRACT

The results of the Friedel-Crafts reaction between benzene and trichloroacetic acid in presence of zirconium tetrachloride, niobium pentachloride, tantalum pentachloride and molybdenum pentachloride as Lewis acids are presented. The reactions were performed in standard conditions, e.g., four hours at reflux temperature and molar ratios of chlorinated acid, Lewis acid and benzene 1,0:1,5:45,0 respectively, and in the case of zirconium tetrachloride as Lewis acid, with variation of time and molar ratio of chlorinated acid: Lewis acid. Molybdenum pentachloride was the more active Lewis acid tested, followed by zirconium tetrachloride, niobium pentachloride and tantalum pentachloride; the conversions obtained were, in standard conditions, between 80 to 4% respectively.

1. INTRODUÇÃO

A reação de Friedel-Crafts é um dos exemplos mais importantes de processo catalítico em química orgânica (1). Dentre as reações de Friedel-Crafts, a alquilação de compostos aromáticos por halogenetos orgânicos na presença de catalisadores ácidos tem sido objeto de grande interesse (2). A possibilidade de utilizar esta reação como rota de síntese de estruturas com anéis condensados, sendo algumas delas parte fundamental de com-

¹ Químico Industrial, Dsc., Instituto de Química da UFRJ, Prof. Adjunto
² Químico Licenciado, Msc., Instituto de Química da UFRJ, Químico

postos úteis para a indústria farmacêutica (3), foi observada ao estudar a reação do ácido tricloroacético com benzeno em presença de cloreto de alumínio (4). A ação de outros ácidos de Lewis nessa reação tem sido avaliada através do acompanhamento dos produtos formados: tem sido obtidos não só produtos de substituição, como o ácido trifenil acético, como também produtos de ciclodesidrogenação, como o ácido 9-fluoreno carboxílico, e produtos de descarboxilação, oxidação e adição à carbonila, entre outros, em função do halogeneto metálico utilizado.

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos para a reação do ácido tricloroacético com benzeno em presença de $ZrCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ e $MoCl_5$. Procurou-se avaliar as atividades e seletividades desses ácidos de Lewis para formação de produtos de alquilação e de ciclodesidrogenação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As especificações dos reagentes empregados estão sumarizadas na TABELA I. Os ácidos de Lewis e o ácido tricloroacético foram utilizados como recebidos. O benzeno foi tratado segundo Vogel (5) para eliminar tió-feno, seco e bidestilado.

TABELA I- REAGENTES EMPREGADOS

SUBSTÂNCIA	PROCEDÊNCIA	ESPECIFICAÇÃO
Ácido tricloroacético	MERCK	99,5%
Benzeno	MERCK	tratado, 2ª dest.
Pentacloreto de molibdênio	GOLD LABEL	99,9%
Pentacloreto de nióbio	ALDRICH	99,0%
Pentacloreto de tântalo	ALDRICH	99,9%
Tetracloreto de zircônio	ALDRICH	99,5%

A manipulação dos reagentes foi efetuada em "glove-bag" a fim de se manterem condições anidras. A aparelhagem utilizada está esquematizada na FIGURA I. O procedimento experimental seguido para a mistura dos reagentes foi a solubilização do ácido tricloroacético no benzeno, seguida da adição do ácido de Lewis à temperatura ambiente. Feito isso, o reator foi

mergulhado em banho de silicone previamente aquecido, de forma a se alcançar o refluxo o mais rapidamente possível.

As experiências efetuadas com variação do tempo de reação, com emprego do tetracloreto de zircônio, foram acompanhadas através da retirada de alíquotas, de forma a manter uma variação de volume ao longo da reação menor que 1%.

A análise dos produtos totais obtidos foi efetuada por cromatografia com fase gasosa, após resfriamento e tratamento da massa reacional com ácido clorídrico aquoso, saturação com cloreto de sódio, separação das fases orgânica e aquosa e reação com diazometano, para conversão dos ácidos carboxílicos nos ésteres metílicos correspondentes.

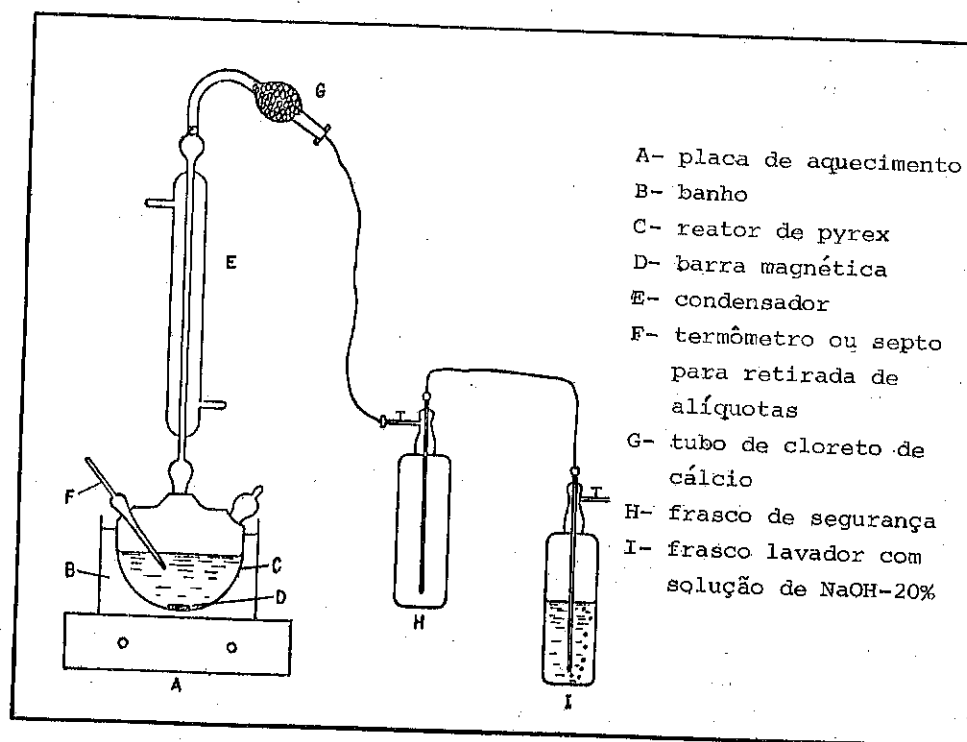


FIGURA I - ESQUEMA DO REATOR EMPREGADO

3. RESULTADOS

Os resultados da análise quantitativa, obtidos por cromatografia com fase gasosa de alta resolução, estão listados na TABELA II.

As estruturas dos compostos identificados foram determinadas a partir dos seus espectros de massa, obtidos por acoplamento CG-EM, em instrumento de fabricação HP-5987A, com energia de feixe iônico de 70 eV.

TABELA II - RESULTADOS OBTIDOS

ÁCIDO DE LEWIS	CONVERSÃO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS* (%)									
		B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCl ₅	80	15	1	7	-	36	1	16	22	2	
ZrCl ₄	55	-	2	-	7	-	-	-	91	-	
NbCl ₅	12	-	-	-	15	8	-	74	4	-	
TaCl ₅	4	6	-	-	6	14	-	5	69	2	
AlCl ₃ **	96	-	1	-	92	-	-	-	6	1	

(*) B- benzofenona; C- ácido difenil acético; D- ácido benzílico; E- ácido 9-fluoreno carboxílico; F- trifenil metano; G- 9-fenil fluoreno; H- trifenil metanol; I- ácido trifenil acético; J- ácido 9-fenil 9-fluoreno carboxílico.

(**) resultados obtidos anteriormente (6).

4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Poucos são os estudos sobre reações de Friedel-Crafts com emprego de ácidos carboxílicos halogenados como agentes alquilantes. De uma maneira geral, ácidos halogenados reagem com benzeno em presença de cloreto de alumínio para formar produtos de substituição. Ácido 2,3,3-difenil propiônico foi obtido a partir da reação do ácido 2,3-dibromo 3-fenil propiônico com benzeno (7). Em alguns casos, entretanto, o ácido de Lewis causa também a desidrogenação, com formação de produtos polinucleares. A formação do ácido 9-fluoreno carboxílico a partir do ácido benzílico e benzeno em presença de cloreto de alumínio é um desses casos (8).

As reações de alquilação de Friedel-Crafts ocorrem via formação de um complexo agente alquilante-ácido de Lewis, que interage com o substrato doador de elétrons pi. Para ser ativo, o halogeneto metálico deve ter algum caráter covalente, para que possa formar o complexo com o agente alquilante, enfraquecendo a ligação carbono-halogênio presente e tornando-o mais eletrofílico (9). 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.

Considera-se em geral que a atividade de um ácido de Lewis depende da sua habilidade para aceitar um par de elétrons e deve ser tão maior quanto maior for a eletronegatividade do metal. Entretanto, devem influir também na reatividade os demais parâmetros de um ácido de Lewis, tais como volume, raio iônico, etc. A maioria dos halogenetos metálicos que atuam como ácidos de Lewis são moléculasceptoras que possuem um ou mais orbitais vazios no átomo central, embora esses orbitais formalmente vazios possam estar sendo ocupados em maior ou menor extensão por elétrons não ligantes dos átomos adjacentes (10).

Observa-se uma grande discordância na literatura sobre a ordem de atividade apresentada por halogenetos metálicos em diferentes reações de alquilação, o que indica que parece não existir, pelo menos aparentemente, uma correlação entre a ordem de atividade e a configuração eletrônica do átomo central do halogeneto metálico.

Levando-se em conta as conversões obtidas em condições estabelecidas como padrão, isto é, 4 horas na temperatura de refluxo do benzeno e proporção molar ácido halogenado, ácido de Lewis e benzeno de 1,0:1,5:45,0, respectivamente, o $MoCl_5$ foi, dentre os halogenetos experimentados, o mais ativo, seguido do $ZrCl_4$, $NbCl_5$ e $TaCl_5$. Os resultados obtidos com o emprego do $ZrCl_4$ com variação do tempo de reação estão mostrados na FIGURA III, juntamente com resultados anteriormente obtidos para o $AlCl_3$ nas mesmas condições (11).

A conversão obtida com o $AlCl_3$ foi sempre maior do que a obtida com o $ZrCl_4$. Observa-se que com 2 horas de reação, por exemplo, ainda há cerca de 50% de ácido tricloroacético não convertido na reação com $ZrCl_4$, enquanto que na reação com $AlCl_3$ há apenas cerca de 10% desse reagente, o que sugere que a capacidade de complexação do $ZrCl_4$ com o ácido tricloro-

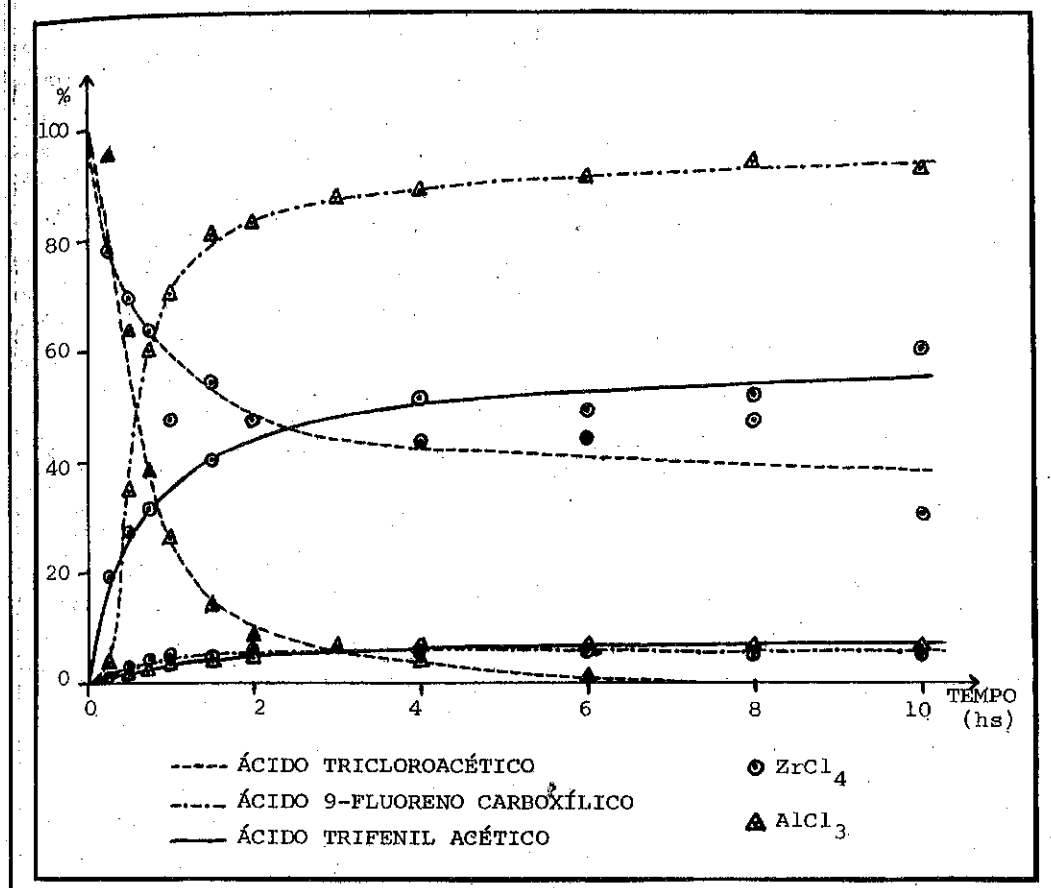
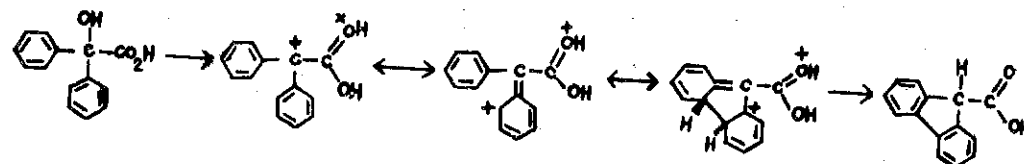


FIGURA III - RESULTADOS OBTIDOS COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

acético deve ser menor do que a do $AlCl_3$. Realmente, quando a razão molar do ácido de Lewis para o ácido halogenado foi aumentada de 1,5 para 2,5 houve um aumento na conversão de 60% para 97%; quando essa razão foi de 0,5 a conversão foi nula. O produto principal foi sempre o ácido trifenil acético.

Muitas reações de Friedel-Crafts só se passam quando, além do halogeneto metálico, uma terceira substância atua como co-catalisador, formando um ácido conjugado, o que mostra a estreita relação entre essas reações e as efetuadas com ácidos protonados (ácidos de Brønsted) atuando como catalisadores de Friedel-Crafts.

Ohwada & Shudo (12) estudaram reações de difenilmetanol substituídos em presença de ácido trifluorometanossulfônico. Observaram que em alguns casos, há formação de fluoreno-9-substituídos com alto rendimento e propuseram a participação de carbodicações no processo, o que foi confirmado por estudos de ressonância magnética nuclear. Os cátions difenil-metil-substituídos, com grupos aceptores de elétrons como cetonas e carbonilas, mostraram ser espécies estáveis, embora necessitem da presença de um ácido forte para dar os fluoreno derivados correspondentes. A reação de ciclização do ácido benzílico na presença de cloreto de alumínio para dar o ácido 9-fluoreno carboxílico é um exemplo desse tipo de processo (12).



Por outro lado, o ciano-metil-difenil cátion não fornece o fluoreno derivado na presença de AlCl_3 , mas sim trifenil acetonitrila com benzeno, ou seja, difenil-metil monocátions não fornecem derivados do fluoreno como produto.

Considerando-se a existência de difenil-metil dicátions como intermediários para a reação em estudo, pode-se estabelecer uma ordem de acidez com base na formação ou não de derivados do fluoreno. Neste caso o cloreto de alumínio é o mais ácido dos catalisadores já experimentados.

A reação em presença de MoCl_5 forneceu quantidade apreciável de compostos aromáticos halogenados e cetonas, e em menor proporção os ácidos difenil acético e trifenil acético. Os resultados obtidos com o NbCl_5 foram similares aos encontrados com o emprego de TiCl_4 (6).

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) OLAH, G. A. Friedel-Crafts Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1973.
- (2) BRANCHADELL, V.; Oliva, A. & Bertrán, J. A theoretical insight into the catalytic action in Friedel-Crafts reaction. J.Mol. Catal. 44,

285-94, 1988.

- (3) BURTNER, R.R. & Cusic, J. W. Antispasmodics. I. Basic esters of some aryl acetic acids. J. Am. Chem. Soc. 65, 262-67, 1943.
- (4) PEREIRA, S. M. Reações com catalisadores do tipo Friedel-Crafts. Reação do ácido tricloroacético com benzeno em presença de cloreto de alumínio anidro. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, 1982.
- (5) VOGEL, A. I. Química orgânica. Análise orgânica qualitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., v.1, 1981.
- (6) COSTA NETO, A. & San Gil, R. A. S. Reações do tipo Friedel-Crafts com ácidos halogenados e hidrocarbonetos aromáticos. III. Atividade catalítica de cloretos de metais dos grupos II, III, IV e VIII na reação entre o ácido tricloroacético e o benzeno. In: 3º GEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE. Salvador, 1985. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1985, p. 168-181.
- (7) BARNES, R. A. & Costa Neto, A. The Friedel-Crafts reaction with 2,3-dibromo-3-phenylpropionic acid. J. Org. Chem. 35, 4259-61, 1970.
- (8) RICHTER, H. J. Organic syntheses. New York, Wiley, collect. vol. IV, p. 482, 1963.
- (9) NAKANE, R. Mechanistic aspects of Friedel-Crafts reactions. Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi 36, 440-53, 1978.
- (10) OLAH, G. A. Friedel-Crafts and related reactions. New York, Interscience Publishers, v.1, 1963.
- (11) SAN GIL, R. A. S. Resultados não publicados, 1989.
- (12) OHWADA, T. & Shudo, K. Reaction of diphenylmethyl cations in a strong acid. Participation of carbocations with positive charge substantially delocalized over the aromatic rings. J. Am. Chem. Soc. 110, 1862-1870, 1988.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à FINEP-PRONAC o apoio financeiro para realização deste trabalho.

ESTUDO COMPARATIVO DE ESTABILIZANTES DE
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO

- . Ana M. da Costa Ferreira¹
- . Cássio T. de Souza Barros²
- . Lúcia L. de Oliveira Duarte³

RESUMO

Diferentes complexantes constituintes de formulações para estabilização de peróxido de hidrogênio em solução foram estudados, verificando-se sua influência na velocidade de decomposição do peróxido, catalisada por íons de ferro(III), a diferentes valores de pH. Curvas cinéticas da velocidade inicial versus pH apresentaram em geral um valor máximo, cujo deslocamento para valores menores ou maiores que $\text{pH} = \text{pK}(\text{H}_2\text{O}_2)$ parece depender de diferentes fatores. Os resultados foram interpretados em termos da estabilidade relativa das espécies férrica e ferrosa, da basicidade do ligante e também da possibilidade de haver sítios de coordenação no metal acessíveis ao peróxido.

ABSTRACT

Different complexing agents used for stabilization of hydrogen peroxide in aqueous solution were studied with the objective of comparing their influence on the decomposition of peroxide catalysed by iron(III). Kinetic curves of initial rates versus pH showed a maximum value at different pH, depending on the ligand. This shift from $\text{pH} = \text{pK}(\text{H}_2\text{O}_2)$ was interpreted in terms of different interactions with both ferrous and ferric species. The dependence on the saturation degree of the metal coordination sphere, and on the basicity of the ligand, was also discussed.

1. Introdução

Nas diversas aplicações do peróxido de hidrogênio, especialmente como oxidante ou agente branqueador (1), é usual empregar-se certas substâncias com a finalidade de estabilizar o peróxido, com relação a sua de-

¹ Professor Doutor, Docente do Instituto de Química, Univ. de São Paulo.
² Pós-Graduando, Instituto de Química, Univ. de São Paulo.
³ Pós-Graduanda, Docente do Inst. de Química, Univ. Federal da Bahia.

composição em oxigênio e água. A maioria dos estabilizantes recomendados é constituída de um ou mais complexantes de íons metálicos, que através da formação de espécies coordenadas ou pouco solúveis inibem a atividade catalítica desses íons.

Uma grande variedade de compostos de ferro(III) apresenta atividade catalítica, em diferentes graus, com relação ao peróxido de hidrogênio (2). Essa atividade em geral consiste na participação em etapas de transferência eletrônica, com geração de espécies radicalares extremamente reativas, responsáveis pela decomposição do reagente (3).

No presente trabalho foram desenvolvidos estudos comparativos de diversos compostos constituintes de formulações para estabilização do peróxido de hidrogênio em solução, verificando-se sua influência na velocidade de reação, catalisada por íons de ferro(III), a diferentes valores de pH. Os complexantes estudados incluem: etilenodiaminatetraacetato (edta), dietilenotriaminapentaacetato (dtpa), gluconato (gluc), trietanolamina (tea), monoetanolamina (mea), salicilato (sal) e citrato (cit).

2. Parte Experimental2.1. Soluções e Reagentes

Soluções do catalisador ferro(III) foram preparadas a partir de uma solução padrão, obtida pela dissolução de sulfato de amônio e ferro, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, em meio de ácido sulfúrico. Esta solução foi padronizada pelo método espectrofotométrico (4), através de formação de quelato com 1,2-dihidroxibenzeno-3,5-dissulfonato de sódio (TRON). Aliquotas desta solução foram diluídas adequadamente em soluções do ligante a ser estudado. A força iônica foi mantida constante pela adição de solução de perclorato de lítio e o ajuste do pH foi conseguido pela adição de solução de hidróxido de sódio.

Soluções do peróxido de hidrogênio foram preparadas por diluição, a partir de reagente 35% em peso, de procedência da Peróxidos do Brasil, livre de estabilizantes. Estas soluções eram analisadas via espectrofotometria, pelo método do vanadato (5).

Os complexantes usados foram das seguintes procedências: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e H_3dtpa da Merck, gluconato de sódio da Glucon, salicilato de sódio da Fluka, trietanolamina e monoetanolamina da Aldrich e citrato de sódio da Sigma. Os demais reagentes foram de grau P.A., de diferentes procedências.

Todas as soluções e diluições foram efetuadas com água deionizada.

2.2 Medidas

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em instrumento da Beckman, mod. DU-70 ou em espectrofotômetro da Hewlett-Packard, mod. 3451A.

Medidas de pH foram efetuadas em pHmetro da Digimed, mod. DMPH-2, conectado a eletrodo de vidro combinado, da Ingold ou Analion.

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada pelo volume de oxigênio liberado, medido através da técnica manométrica em um respirômetro Warburg, da B.Braun, mod. V-85, à temperatura constante de 35,0°C e força iônica 0,10M LiClO₄.

3. Resultados e Discussão

Curvas cinéticas do oxigênio liberado na reação de decomposição do peróxido, catalisada por ferro(III), foram analisadas pelo método das velocidades iniciais, para diferentes valores de pH, para cada um dos ligantes estudados. Como condição padrão usou-se [H₂O₂] 0,1M, [Fe³⁺] 10⁻⁴M e [ligante] 10⁻³M.

A partir desses resultados foram então construídas as curvas de velocidade inicial (V₁) versus pH, mostradas nas Figuras 1 a 6.

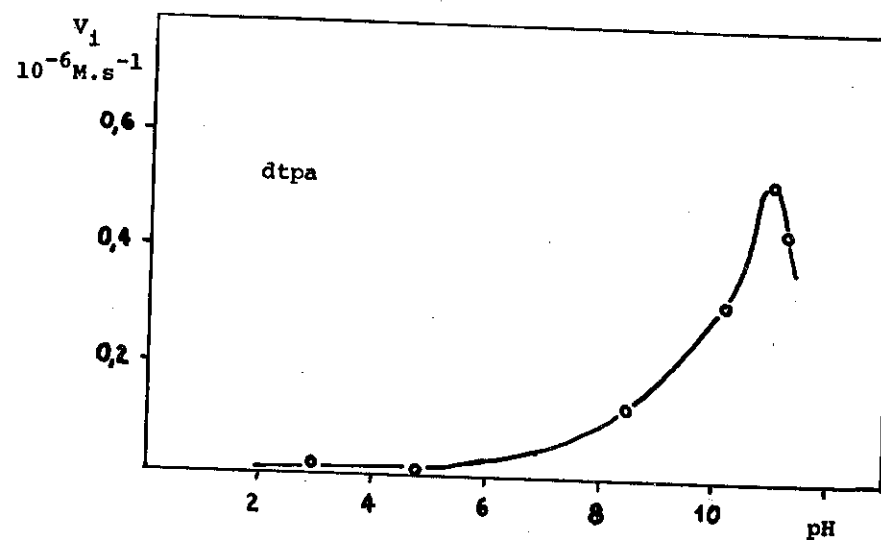


Figura 1 - Dependência de V₁ com o pH para o ligante dtpa.

[H₂O₂] 8,10 x 10⁻²M, [Fe³⁺] 1,94 x 10⁻⁴M, [dtpa] 5,35 x 10⁻³M.

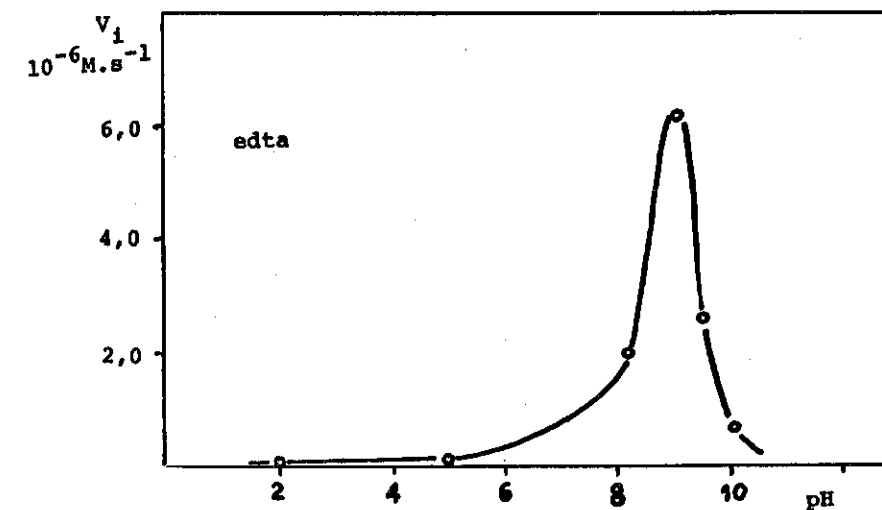


Figura 2 - Dependência de V₁ com o pH para o ligante edta.

[H₂O₂] 8,05 x 10⁻²M, [Fe³⁺] 1,94 x 10⁻⁴M, [edta] 5,35 x 10⁻³M.

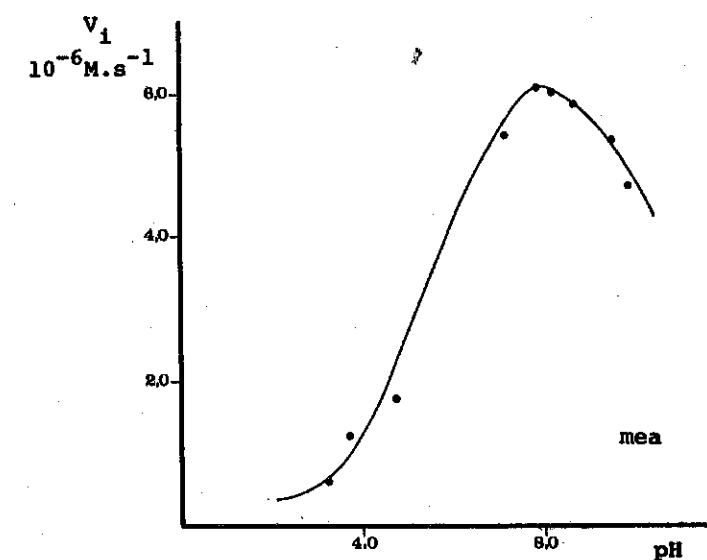


Figura 3 - Dependência de V₁ com o pH para o ligante mea.

[H₂O₂] 6,81 x 10⁻²M, [Fe³⁺] 6,20 x 10⁻⁴M, [mea] 7,20 x 10⁻³M.

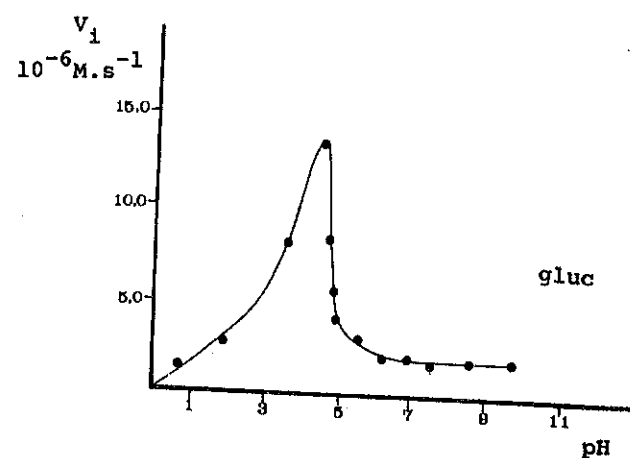


Figura 4 - Dependência de V_1 com o pH para o ligante gluconato. $[H_2O_2]$ $1,60 \times 10^{-1} M$, $[Fe^{3+}]$ $2,01 \times 10^{-4} M$, $[gluc]$ $1,67 \times 10^{-3} M$.

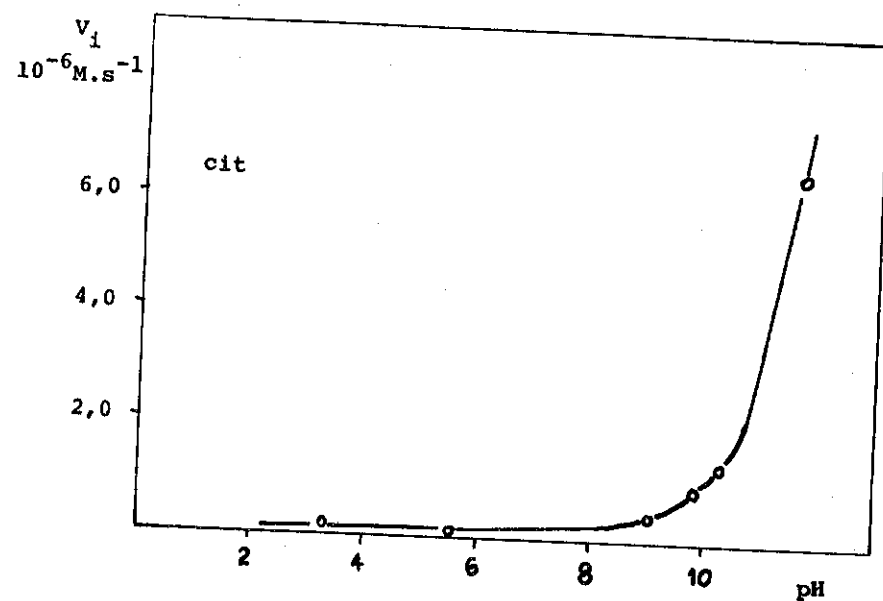


Figura 5 - Dependência de V_1 com o pH para o ligante citrato. $[H_2O_2]$ $8,15 \times 10^{-2} M$, $[Fe^{3+}]$ $1,94 \times 10^{-4} M$, $[cit]$ $6,22 \times 10^{-3} M$.

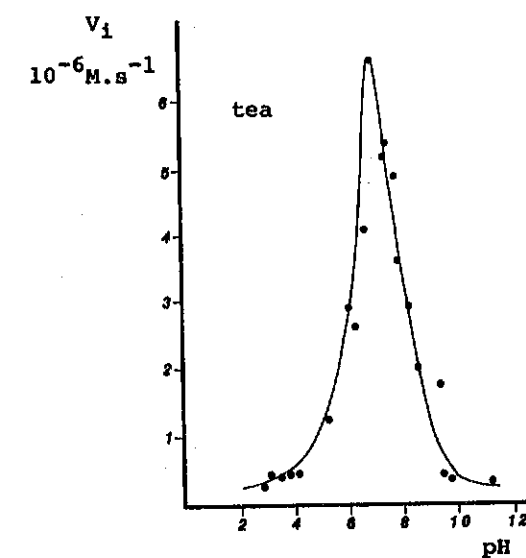


Figura 6 - Dependência de V_1 com o pH para o ligante tea. $[H_2O_2]$ $6,80 \times 10^{-2} M$, $[Fe^{3+}]$ $6,11 \times 10^{-4} M$ e $[tea]$ $7,23 \times 10^{-3} M$.

Estudos mais detalhados, visando a determinação de parâmetros cinéticos e a verificação de prováveis mecanismos de reação, foram anteriormente desenvolvidos no caso dos ligantes trietanolamina (6) e gluconato (7). Para o ligante edta, dados na literatura (8) também indicam um $pH_{m\acute{a}x}$ ao redor de 9,2.

Em todos estes casos, foi verificado, através do efeito de saturação com concentrações crescentes de peróxido, que a reação envolve a coordenação do substrato ao íon metálico, formando uma espécie ternária, ferro(III)-ligante-peroxo. No mecanismo sugerido, esta espécie participa posteriormente da etapa determinante da velocidade, liberando oxigênio e regenerando a espécie inicial do catalisador (6-8).

A análise das curvas experimentais obtidas com os diferentes complexantes mostrou que a atividade catalítica do ferro(III) é bastante dependente dos ligantes em sua esfera de coordenação. Dependendo do ligante, foi observado um valor máximo na velocidade a diferentes pH. Na Tabela 1 são apresentados esses valores de $pH_{m\acute{a}x}$, obtidos a partir das Figuras apresentadas, juntamente com valores de $\log \beta$, sendo β as constantes de formação de espécies metal/ligante (9,10).

Tabela 1 - Valores de pH em que ocorre velocidade inicial máxima na decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada por espécies ferro(III)-ligante. As condições experimentais são mostradas nas Figuras correspondentes.

ligante	pH _{máx}	log β, [ML]	
		Fe(III)	Fe(II)
gluc	4,5	-	1,0*
tea	7,0-7,5	41,2, [M(OH) ₄ L]	-
mea	8,0-8,5	-	-
edta	9,1	25,1, [ML]	14,3, [ML]
		31,6, [M(OH)L]	-
dtpa	11,0	27,5, [ML]	16,0, [ML]
		31,6, [M(OH)L]	21,0, [M(OH)L]
sal	-	16,48	6,55
cit	-	25,0, [ML]	15,5, [ML]
		28,4, [MH ₂ L]	24,2, [MH ₂ L]

* ref. (11).

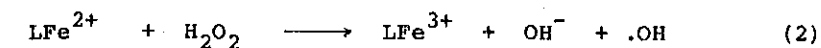
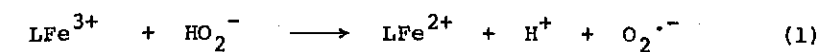
No caso do ligante citrato, não se constatou na verdade um valor máximo na velocidade, sendo observada uma curva bastante semelhante à obtida na decomposição não-catalisada do peróxido, com valores crescentes a partir de pH 10. No caso do ligante salicilato verificou-se uma diminuição na velocidade inicial entre pH 2 e 4, quando predominam espécies metal-ligante de coloração violeta (meio ácido), e um aumento da velocidade entre pH 10 e 11, quando as espécies coordenadas predominantes são de coloração amarela (meio alcalino). Também se constatou neste caso a ocorrência de longos períodos de indução a pH ácidos.

A diminuição acentuada observada a pH bastante alcalino poderia ser explicada pela formação de espécies pouco solúveis, que diminuiriam a concentração de catalisador no meio de reação. Com o ligante mea foi verificado a pH > 8 a presença de espécies coloidais, mas esta explicação não é válida para o ligante tea, onde a diminuição ocorre bem antes da formação de espécies insolúveis.

Há dois mecanismos conflitantes propostos para a decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada por compostos de ferro(III) (12). Um deles envolve radicais livres em reações redox, enquanto o outro é baseado em intermediários, onde o metal pode ser oxidado a estados supe-

riores de oxidação, em analogia à espécie ferril Fe^{IV}=O, sugerida em reações de catalases e peroxidases.

Considerando um mecanismo radicalar (3), o ligante utilizado interferiria diretamente nas etapas:

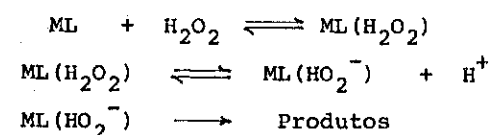


Se ambas as espécies, ferrosa e férrica, fossem igualmente estabilizadas pelo ligante, esperar-se-ia um valor máximo da velocidade de reação a pH = pK(H₂O₂) = 11,6 (a 25°C), quando [H₂O₂] = [HO₂⁻].

Entretanto, se o ligante tende a estabilizar mais a espécie ferrosa a etapa (1) seria favorecida e o valor máximo da velocidade inicial seria observado a pH menores que pK(H₂O₂). De maneira análoga, se a espécie férrica fosse a mais estabilizada haveria deslocamento do pH_{máx} para valores maiores que pK(H₂O₂).

Para quase todos os ligantes estudados os valores conhecidos de log β (ML) para as espécies férricas são bem maiores que os correspondentes valores para as espécies ferrosas (9,10), sendo log β (ML) = [ML] / [M] · [L]. De acordo com a interpretação acima a etapa (2) seria a favorecida em todos os casos estudados.

Por outro lado, considerando um mecanismo através de complexos intermediários (13), a espécie cataliticamente ativa seria uma espécie ternária, onde o peróxido está coordenado ao metal. Neste caso a constante de dissociação ácida do ligante peroxo pode ser bem menor que o da espécie livre, como verificado recentemente no caso da decomposição do peróxido catalisada pelo composto tetrakis(imidazol)cobre(II) (14), em que o valor determinado para o pK(H₂O₂ coordenada) foi de 8,66.

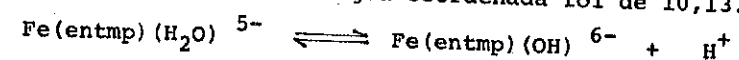


Um outro fator a ser também considerado é que as espécies metal-ligante formadas em cada um dos sistemas estudados têm propriedades bem diversas. Enquanto os ligantes polidentados como edta e dtpa formam espécies 1 : 1, podendo ocupar todos os sítios de coordenação do metal, ligantes bidentados ou tridentados como sal, mea, tea e gluc podem formar várias espécies, com diferentes proporções metal : ligante. Estas

espécies apresentariam então sítios ocupados por moléculas do próprio solvente, mais facilmente substituídas pelo peróxido.

Finalmente, a partir dos resultados experimentais apresentados verificou-se ainda que ligantes capazes de formar espécies hidroxocomplexas do tipo $M(OH)L$, como tea, dtpa e edta, com constantes de formação bastante elevadas (vide Tabela 1), tendem a apresentar uma diminuição acentuada na atividade catalítica a pH mais alcalinos. No caso do edta, mono- e dihidroxocomplexos ternários deste tipo são formados, com valores de pK_a 7,5 e 9,4, respectivamente (9). A inibição observada na velocidade V_1 poderia então ser explicada pela não-reatividade dessas espécies com relação à substituição das moléculas de água coordenadas pelo peróxido. O ligante aqua ionizado seria menos lábil.

Dados na literatura (15) para o ligante entmp = etilenodiaminatetrakis(metilenofosfonato) indicam velocidade máxima de reação a pH 11. Esse deslocamento para pH mais elevado é esperado, uma vez que neste caso o valor determinado para o pK_a da água coordenada foi de 10,13.



4. Referências Bibliográficas

1. Trotman, E.R., Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, London, Griffin, 1964, 3^a. ed..
2. Brown, S.B. et alii, Recent developments in the redox chemistry of peroxides. Progr. Inorg. Chem., **13** : 159-204, 1970.
3. Barb, W.G. et alii, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferric ion reaction. Trans. Faraday Soc., **47** : 591-616, 1951.
4. Yoe, J.H. e Jones, A.L., Colorimetric determination of iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16** : 111-115, 1944.
5. Weissler, A., Simultaneous spectrophotometric determination of titanium, vanadium, and molybdenum. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17** : 695-698, 1945.
6. Ferreira, A.M.C. e Duarte, L.L.O., Efeito da Trietanolamina na Decomposição Catalítica do Peróxido de Hidrogênio. In: 4^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE, Canela, 1987. Trabalhos Técnicos, RJ, IBP, 1987, p. 702-713.

7. Barros, C.T.S. e Ferreira, A.M.C., Estudos cinéticos da decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de gluconato. In: II SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA, São Paulo, 1984. Anais, SP, 1984, p. 69-70.
8. Francis, K.C. et alii, Kinetic and structural investigations of $Fe^{III}(edta)^-$ catalysed decomposition of hydrogen peroxide. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 493-501, 1985.
9. Smith, R.M. e Martell, A.E., Critical Stability Constants, New York, Plenum Press, 1975, 4 vol..
10. Inczedy, J., Analytical Applications of Complex Equilibria, Budapest, Ellis-Horwood Ltd., 1976.
11. Sawyer, D.T., Metal-Gluconate Complexes. Chem. Rev., **64** : 633-643, 1964.
12. Kremer, M.L., "Complex" versus "Free Radical" Mechanism for the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Ferric Ions. Int. J. Chem. Kinet., **17** : 1299-1314, 1985.
13. Kremer, M.L., Nature of intermediates in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ions. Trans. Faraday Soc., **58** : 702-707, 1962.
14. Ferreira, A.M.C. e Toma, H.E., Further Studies on the Kinetics and Mechanisms of the Copper-Imidazole Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide. J. Coord. Chem., **18** : 351-359, 1988.
15. Rizkalla, E.N. et alii., The decomposition kinetics of hydrogen peroxide catalysed by ethylenediaminetetrakis(methylenephosphonato)iron (III). J. Coord. Chem., **15** : 307-314, 1987.

Agradecimentos

Agradecemos à FINEP/PADCT, à Peróxidos do Brasil e ao CNPq pelos auxílios recebidos.

COMPOSTOS COBALTO(II) - TRIETANOLAMINA COMO
CATALISADORES DA OXIDAÇÃO DO GUAIACOL

. Alfredo L.M. Lameirão Mateus¹
. Ana M. da Costa Ferreira²

RESUMO

A autoxidação do 2-metoxifenol ou guaiacol, catalisada por compostos de cobalto(II)-trietanolamina, foi estudada em solução aquosa. Medidas cinéticas do oxigênio consumido, a 30,0°C e I=0,5M KNO₃, mostraram forte influência do pH, verificando-se um valor máximo da velocidade inicial ao redor de pH 9,5. Estudos paralelos da reatividade do catalisador frente ao oxigênio evidenciaram a presença de um composto dimérico como provável espécie cataliticamente ativa. A mistura de produtos obtidos foi separada por cromatografia em coluna, sendo caracterizada através de espectroscopia infravermelha, RMN e espectrometria de massa. O catalisador foi recuperado como um composto insolúvel.

ABSTRACT

The autoxidation of 2-methoxyphenol, or guaiacol, catalysed by cobalt(II) triethanolamine complexes has been investigated in aqueous solution, by monitoring the oxygen uptake, at 30,0°C and I=0,5M KNO₃. The dependence of initial rate on pH indicated that a maximum value is achieved at pH 9.5. Studies on the reactivity of the catalyst with oxygen suggested that the catalytic species is a dimeric compound. The products were separated by column chromatography, and analysed by different techniques. The catalyst was recovered as an insoluble solid.

1. Introdução

A atividade catalítica de compostos de cobalto(II) com ligantes nitrogenados em reações de autoxidação de substratos orgânicos tem sido objeto de extensos estudos (1-3). No caso de fenóis, a oxidação visando a obtenção seletiva de quinonas depende entre outros fatores do solvente e do catalisador utilizados (4).

Complexos de dióxigênio parecem ser intermediários ativos (5) em muitas dessas reações, possibilitando a oxidação dos substratos através

¹ Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP.

² Professor Doutor, Docente do Instituto de Química da USP.

de reações de transferência eletrônica e de inserção de oxigênio.

A obtenção de p-benzoquinonas e difenoquinonas em reações de fenóis substituídos catalisadas por Co(salen) e seus derivados, [salen = N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamina], foi relatada por Vogt e colaboradores (6). Esses autores verificaram que baixas temperaturas e altas concentrações do catalisador favoreciam a obtenção da benzoquinona, enquanto altas temperaturas e condições experimentais onde predominava a espécie dimérica [LCo O₂ CoL] favoreciam a formação da difenoquinona.

Na oxidação de metoxifenóis, além de o- ou p-benzoquinonas também são obtidos produtos diméricos ou poliméricos, em que dois ou mais anéis fenólicos são ligados por grupos C-O ou C-C. A reação de guaiacol com periodato de sódio leva à correspondente o-benzoquinona (7), enquanto a oxidação com oxigênio na presença de compostos de cobalto(II) com bases de Schiff favorece a formação da p-benzoquinona (8). Entretanto, produtos poliméricos resultantes de acoplamento oxidativo podem ser formados quando o oxidante usado é hexacianoferrato(III) de potássio (9) ou mesmo oxigênio em meio alcalino (10).

O presente trabalho relata as investigações efetuadas sobre as espécies envolvidas e os principais produtos formados na autoxidação do 2-metoxifenol, catalisada por compostos de cobalto(II) e trietanolamina, em solução aquosa. Estudos cinéticos visando a verificação da dependência da velocidade de reação com o pH do meio também são apresentados.

2. Parte Experimental2.1. Soluções e Reagentes

Soluções de cobalto foram obtidas por diluição adequada, a partir de uma solução padrão de nitrato de cobalto(II) 0,1M, analisada com edta segundo método conhecido (11), usando alaranjado de xilenol como indicador metalocrômico.

Soluções do ligante trietanolamina (tea) também foram preparadas por diluição de uma solução padrão, analisada através de titulação potenciométrica com ácido clorídrico padronizado.

O reagente guaiacol utilizado foi de procedência Sigma. Os demais reagentes foram de grau P.A., de diversas procedências.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2. Medidas e Análises

A análise do teor de cobalto nos compostos isolados foi realizada pelo método colorimétrico (12), através de reação com o sal nitroso-R, (1-nitroso-2-hidroxi-naftaleno-3,6-dissulfonato de sódio), medindo-se a

absorbância a 425 nm.

Análises elementares de C, N e H foram realizadas pelo Laboratório de Microanálises do IQ-USP. A determinação do teor de cloreto foi efetuada por titulação condutimétrica com solução de nitrato de prata padronizada, utilizando um condutivímetro da Micronal, mod. B331.

Medidas de susceptibilidade magnética foram efetuadas pelo método de Gouy, usando o composto Hg Co(SCN)_4 como padrão.

Espectros UV-visível foram registrados em espectrofotômetro Beckman mod. DU-70. Espectros infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro da Perkin-Elmer, mod. 783, usando janelas de brometo de potássio. Espectros de RMN foram obtidos em CDCl_3 , usando TMS como padrão interno, em aparelho Varian T-60.

A análise dos produtos de oxidação do guaiacol foi realizada na Central Analítica do IQ-USP, que dispõe de cromatógrafo a gás, mod. GC-5890, acoplado a espectrômetro de massa, mod. MS-5988A, da Hewlett-Packard.

Os experimentos cinéticos foram realizados acompanhando-se o consumo de oxigênio em função do tempo em um respirômetro Warburg, da B. Braun, mod. V-85. As medidas foram feitas a $30,0^\circ\text{C}$ e em força iônica constante de $0,5\text{M KNO}_3$.

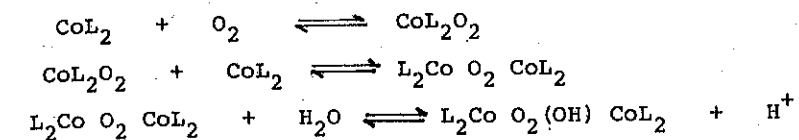
3. Resultados

3.1. Experimentos Cinéticos

Foi verificado, através de medidas manométricas do oxigênio consumido na reação, que compostos de cobalto(II) com o ligante trietanolamina (tea) catalisam a oxidação do guaiacol pelo oxigênio, em meio alcalino. Estudos cinéticos a diferentes valores de pH mostraram que a velocidade inicial é máxima ao redor de pH 9,5, conforme apresentado na Figura 1.

Anteriormente, havia sido observado que soluções de cobalto(II) e trietanolamina apresentavam variações espectrais em solução alcalina, na presença de oxigênio, atribuídas a uma reação de autooxidação. A pH 8, verifica-se que a solução inicialmente violeta, com $\lambda_{\text{máx}}$ a 524 nm, passa a uma coloração esverdeada, com aumento simultâneo de intensidade e deslocamento para comprimentos de onda maiores (560 - 580 nm). A dependência da velocidade desta reação com o pH mostrou (13) um comportamento semelhante ao da Figura 1, com um máximo entre pH 9,5 e 10.

Esses resultados sugerem a formação de espécies diméricas, semelhantes às observadas em sistemas análogos com outros ligantes (14, 15):



Em geral, nesses sistemas também ocorre em alguma extensão a oxidação do metal a estados de oxidação superiores, com redução do oxigênio a peróxido ou água, e oxidação simultânea do próprio ligante L.

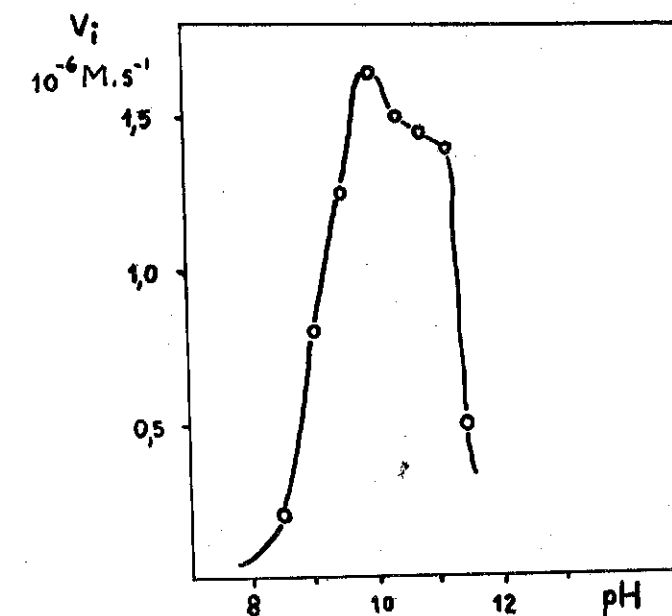


Figura 1 - Dependência da velocidade inicial, da oxidação catalisada do guaiacol, com o pH. $[\text{Co}^{2+}] = 5,20 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{tea}] = 4,02 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{guaiacol}] = 1,13 \times 10^{-2}\text{M}$, $T = 30,0^\circ\text{C}$ e $I = 0,5\text{M KNO}_3$.

Visando determinar as prováveis espécies presentes em solução na oxigenação de soluções de cobalto(II) e trietanolamina, que pudessem apresentar atividade catalítica, foram então preparados diferentes compostos, na ausência e na presença de oxigênio.

3.2. Compostos cobalto(II) - trietanolamina

Inicialmente foi preparado, sob atmosfera inerte, o composto $\text{Co}(\text{tea})_2\text{Cl}_2$, segundo procedimento descrito na literatura (16). A preparação na presença de oxigênio, borbulhando-se ar na solução por 2 horas à temperatura ambiente, levou à formação de um composto violeta escuro, a partir do cloreto de cobalto(II), e de um composto castanho claro, a partir do sulfato de cobalto(II).

Esses compostos foram então caracterizados por análise elementar e medidas de susceptibilidade magnética, cujos resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Caracterização dos compostos preparados de cobalto(II)-tea.

composto	μ_{ef}	% C	% N	% H	% Co	% Cl
$\text{Co}(\text{tea})_2\text{Cl}_2$	4,98*	33,66	6,54	7,06	13,66	16,56 (calc.)
	4,38	33,89	5,99	7,20	16,03	16,85 (experim.)
$\text{Co}(\text{tea})_2 2 \text{O}_2 \text{Cl}_4$		32,45	6,30	6,80	13,27	15,96 (calc.)
		32,19	6,66	6,07	-	- (experim.)
$\text{Co}(\text{tea})_2 2 \text{O}_2 (\text{SO}_4)_2$		30,71	5,97	6,44	12,55	(calc.)
		30,21	6,20	6,71	15,07	(experim.)

* dado de literatura (16)

Ambos os compostos obtidos sob oxigênio parecem corresponder a espécies diméricas, apresentando provavelmente ligantes-ponte de dioxigênio.

3.3. Produtos de oxidação do guaiacol

Visando a separação e análise dos produtos de reação, procedeu-se à oxidação ao ar de uma solução $8,4 \times 10^{-2} \text{M}$ de guaiacol, em presença do catalisador ($5,6 \times 10^{-3} \text{M}$ cobalto(II) e $5,6 \times 10^{-2} \text{M}$ tea), em pH 10. A mistura foi mantida a 60°C , durante 4 horas. Após este período, verificou-se a presença de um precipitado roxo, que foi separado por centrifugação, a 10 000 rpm.

A solução sobrenadante, de coloração vermelha intensa, foi submetida a secagem quase completa em rotoevaporador, obtendo-se um "piche" escuro e esverdeado. Esse produto foi dissolvido em clorofórmio e separado por cromatografia de adsorção, em coluna de sílica gel (Merck (70-

230 mesh). Usando como eluente misturas clorofórmio : metanol, em diferentes proporções, foram separadas diversas frações, sendo uma de coloração alaranjada escura e outra esverdeada.

A primeira fração, eluída com clorofórmio apenas, de coloração laranja avermelhada, foi evaporada à secura em rotoevaporador e depois dissolvida em CDCl_3 , tendo sido registrado seu espectro de $^1\text{HRMN}$. Foi observado um singleto em $\delta = 4,0$, característico do grupo metoxi, e outro em $\delta = 6,9$, na proporção 1 : 1. Este segundo sinal apareceu na região típica de prótons aromáticos e correspondeu também a três prótons. O espectro do guaiacol é bastante semelhante, com singleto em $\delta = 3,85$ e 6,80.

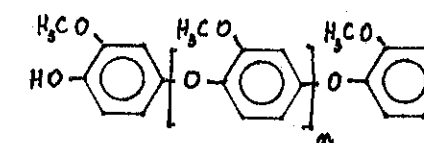
O espectro infravermelho desta fração separada mostrou bandas características de compostos fenólicos, mas também bandas atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos C-O-C, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2

Espectro infravermelho da fração laranja avermelhada obtida na oxidação do guaiacol e separada por cromatografia em coluna.

Bandas, cm^{-1}	intensidade	Atribuição
3440	média	estiramento O-H de fenóis
2930	média	estiramento =C-H
2830	média	estiramento CH_3
1500, 1450	forte	estiramento C=C no anel
1350	média	deformação O-H
1260	forte	estiramento assimétrico C-O-C
1025	média	estiramento simétrico C-O-C

As bandas observadas são bastante semelhantes às relatadas na literatura (9) para o produto obtido na oxidação do guaiacol por outros oxidantes, como óxido de prata ou hexacianoferrato(III) de potássio. Este produto foi identificado como um dímero ou polímero do tipo:



Num outro experimento, utilizou-se solução $4,4 \times 10^{-2} M$ de guaiacol, na presença de cobalto(II) $6,7 \times 10^{-4} M$ e tea $2,2 \times 10^{-2} M$. Após 3,5 horas de oxidação, a $50^{\circ}C$ e pH 10, borbulhando-se ar continuamente na solução reagente, separou-se por centrifugação o precipitado roxo formado e, após secagem, procedeu-se à análise do seu teor de cobalto. Usando o método colorimétrico já descrito (12), verificou-se que esse precipitado continha 94,0% do metal inicialmente adicionado.

A solução sobrenadante foi neste caso extraída com clorofórmio, obtendo-se então uma solução orgânica avermelhada e uma solução aquosa alaranjada. A solução orgânica, separada com auxílio de um funil de separação, foi analisada por cromatografia gasosa, aliada a espectrometria de massa, cujos resultados são mostrados na Figura 2.

No cromatograma foram observados apenas dois picos, um deles (A) com tempo de retenção de 2,1 minutos, devido ao guaiacol que não reagiu, e outro com tempo de retenção de 7,5 minutos. A relação determinada entre as áreas desses picos (B)/(A) foi de 0,43, correspondendo à oxidação de 30% do guaiacol inicial.

Os respectivos espectros de massa confirmaram a presença de guaiacol, no caso (A), e de uma espécie dimérica, no caso (B), caracterizada através do pico com relação massa/carga = 246.

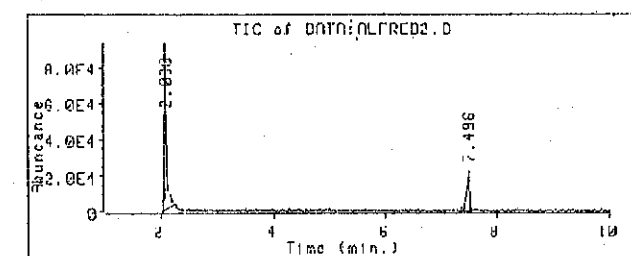
4. Conclusões

Baseado nos resultados até agora obtidos, verificou-se que a oxidação do guaiacol catalisada por compostos cobalto(II)-trietanolamina leva à formação de espécies diméricas, resultantes da desidrogenação do fenol, apresentando ligações C-O-C entre os anéis aromáticos. Essa reação deve ocorrer através da formação de radicais fenoxila, gerados pela abstração de um átomo de hidrogênio por um aduto cobalto-oxigênio, analogamente ao verificado com outros catalisadores (4).

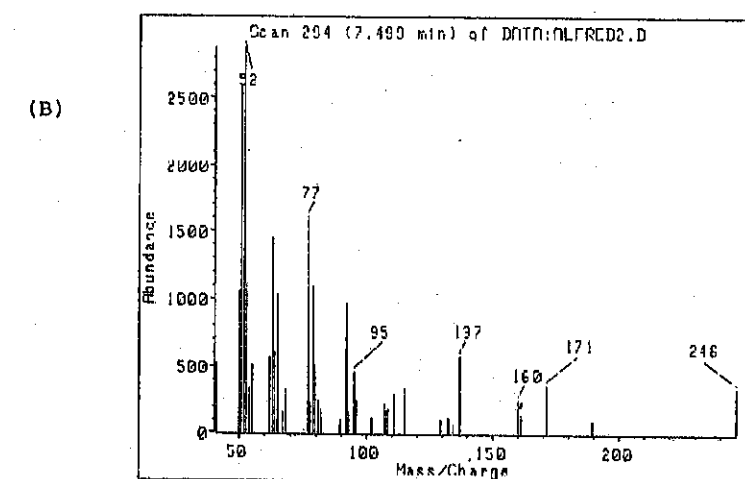
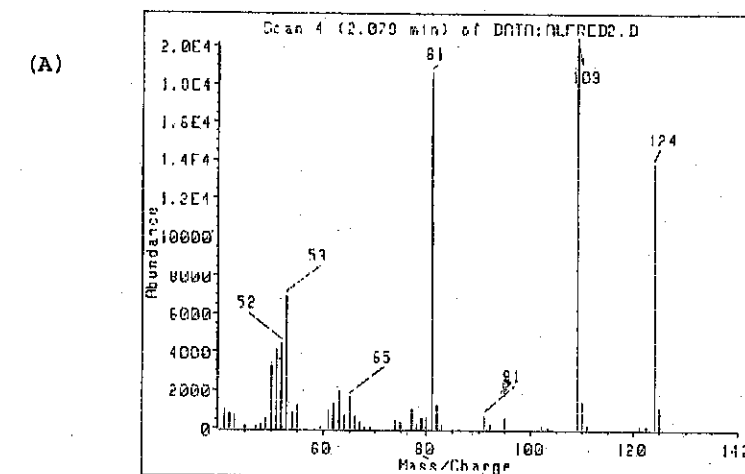
A partir dos experimentos realizados no sistema cobalto(II)-tea, tanto preparativos como cinéticos, evidências da formação desses adutos diméricos foram observadas. Estes compostos seriam as prováveis espécies cataliticamente ativas na autooxidação do guaiacol, participando em diversas etapas do processo, envolvendo transferência eletrônica e inserção de oxigênio.

O catalisador foi quase quantitativamente recuperado na forma de um composto insolúvel, de coloração roxa bem escura, cuja caracterização está em andamento.

Figura 2 - Cromatograma do extrato em clorofórmio dos produtos formados na oxidação do guaiacol.



Espectros de massa referentes aos picos observados, (A) e (B).



5. Referências Bibliográficas

1. Nishinaga, A. et alii, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1981, 1504.
2. Martell, A.E., Acc. Chem. Res., 1982, 15, 155.
3. Wang, X.-Y., Motekaitis, R.J. e Martell, A.E., Inorg. Chem., 1984, 23, 275.
4. Frostin-Rio, M. et alii, J.Chem.Soc., Perkin Trans. I, 1984, 1971.
5. Martell, A.E., Pure Appl. Chem., 1983, 55, 125.
6. Vogt Jr., L.H., Wirth, J.G. e Finkbeiner, H.L., J. Org. Chem., 1969, 34, 277.
7. Adler, E. e Magnusson, R., Acta Chem. Scand., 1959, 13, 505.
8. Gaudemer, A., Tetrahedron, 1985, 41, 4095.
9. Lindgren, B.O., Acta Chem. Scand., 1960, 14, 2089.
10. Hegwill, F.R. e Lee, S.L., J.Chem.Soc. C, 1968, 1549.
11. Schwarzenbach, Complexometric Titrations, Methuen, London, 1960.
12. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, London, 1978, 4^a ed., p. 739.
13. Mateus, A.L.M.L. e Ferreira, A.M.C., Resumos IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica, RJ, 1988, 83
14. Smith, T.D., Coord. Chem. Rev., 1981, 39, 295.
15. Niederhoffer, E.C., Timmons, J.H. e Martell, A.E., Chem. Rev., 1984, 84, 137.
16. Sen, B. e Dotson, R.L., J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 2707.

Agradecimentos

Agradecemos à FINEP/PADCT, à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

59 SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

EPOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS ALÍLICOS COM ÁGUA OXIGENADA EM PRESENÇA DE CATALISADORES À BASE DE TUNGSTÊNIO

. Elizabeth Roditi Lachter¹
 . Georges Gelbard²

RESUMO

Novos sistemas catalíticos à base de anion tungstato e ligantes fosforados oxigenados foram avaliados na epoxidação catalítica do álcool cinâmico com peróxido de hidrogênio. O uso de ligantes como óxido de bis-(difênil-fosfina)-1,2-butano associado ao tungstato ácido de trioctilmetilamônio forneceu sistemas eficientes. Ligantes como o fenil-fosfonato associado ao tungstato ácido de trioctilmetilamônio foram menos eficientes.

ABSTRACT

New catalytic systems made out with tungstate anion and oxygenated phosphoric ligands were checked for the catalytic epoxydation of cinnamyl alcohol by hydrogen peroxide. The use of ligands such bis (di-phenyl-phosphine)-1,2-butane dioxide (DPPBO) associated with trioctyl-methyl ammonium hydrogen tungstate gave efficient systems. Ligands such phenyl-phosphonate associated with trioctylmethylammonium hydrogen tungstate are less efficient systems.

1. INTRODUÇÃO

Os epóxidos apresentam grande importância industrial já que podem ser intermediários chaves na preparação de glicóis, agentes tenso-ativos e de polímeros como resina epoxi, poliuretana e poliéster (1). Na química fina são importantes "synthons" quirais para a síntese de moléculas biologicamente ativas (2,3).

As epoxidações de olefinas podem ser realizadas em presença de perácidos ou hidroperóxidos de alquila que são reagentes de alto custo, ou com água oxigenada em presença de catalisadores de metais de transição dos grupos IVB, VB e VIB.

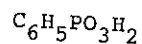
Os catalisadores à base de tungstênio são mais eficientes na epoxidação de álcoois alílicos entretanto os tempos de reação são longos (4,5,6 e 7). Foi verificado que a atividade catalítica do tungstênio pode aumentar consideravelmente quando complexado com ligantes fosforados (8 e 9).

- 1 Engenheiro Químico, D.Sc., Instituto de Química, UFRJ, Professor Adjunto
- 2 Engenheiro Químico, Ph.D. "Laboratoire des Matériaux Organiques", CNRS BP24, 69390, Vernaison (França), Diretor de Pesquisa.

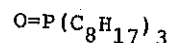
O presente trabalho tem como objetivo o estudo de sistemas catalíticos homogêneos mais eficazes e suscetíveis a serem fixados em polímeros; baseiam-se na complexação de anions tungstato pelos ligantes fosforados que possuem o grupo $O = P <$.

A atividade dos seguintes ligantes fosforados foi avaliada na epoxidação de álcool cinâmico :

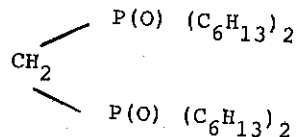
- ácido fenil fosfórico 1:
- ligantes neutros : óxidos de fosfina 2 e dióxido de fosfina 3 e 4



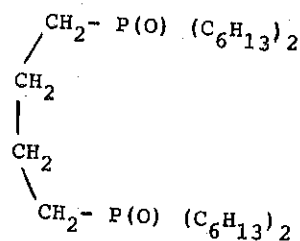
1



2



3



4

2. PARTE EXPERIMENTAL

As reações de epoxidação foram realizadas em reator de vidro pirex de três bocas com capacidade de 100ml munido de condensador, septo e entrada de nitrogênio. A olefina (20mmol), o solvente (20ml), o sistema catalítico (0,2 mmol), o ligante (0,2mmol) e a água oxigenada (19,3mmol) foram introduzidas ao balão e a mistura reacional aquecida à temperatura de 40º ou 60ºC sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética.

Os produtos formados durante a epoxidação do álcool cinâmico foram analisados por ressonância magnética nuclear do hidrogênio (RMN¹H). Os espectros de RMN¹H foram realizados em aparelho Perkin-Elmer modelo R-24, 60Mhz.

Preparação dos produtos

- a) Tungstato ácido de trioctilmetilamônio.

Em uma coluna adiciona-se 71ml (100mmoles) de resina básica IRA-400, lava-se com água e em seguida com etanol; 4,9g (10 mmoles) de cloreto de trioctilmetilamônio (Aliquat 336) foram depositados sobre a resina e em

seguida eluídos com 100ml de etanol. A solução foi dosada por acidimetria. A uma suspensão de leq de ácido tungstático em etanol adiciona-se um equivalente do hidróxido de amônio em solução. A mistura é aquecida, o solvente evaporado e o resíduo redissolvido em dioxana.

b) Fenil glicidol

A uma solução resfriada de 12,2g de ácido metacloroperbenzóico (74,6mmol) em 70ml de clorofórmio, adiciona-se pouco a pouco uma solução de olefina (67,5mmol) em 30ml de clorofórmio. A mistura é mantida uma hora a 0°C e depois deixa-se à temperatura ambiente por mais uma hora. A mistura é neutralizada com carbonato de potássio, filtrada e o sólido lavado várias vezes com clorofórmio. O solvente é evaporado e o epóxido purificado por cromatografia instantânea ("flash chromatography"); O sistema de solvente utilizado foi ciclohexano/acetato de etila (85/15). (Rend. 74%; Análise RMN¹H, CDCl₃, D₂O TMS δ 3,3m, 3H, CH₂OH epóxido; 3,98d, 1H, epóxido; 7,23 5H, m C₆H₅).

O álcool cinâmico e a dioxana foram purificados por destilação ou por percolação em uma coluna com alumina básica.

Os ligantes 1,2 e 3 são produtos comerciais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A epoxidação do álcool cinâmico foi efetuada a 40º em dioxana, e à temperatura ambiente em dicloroetano com água oxigenada 70% ou 30%. O tungstênio foi utilizado sob a forma de tungstato ácido de trioctilmetilamônio. A complexação do tungstato pelo ligante foi feita "in situ". O catalisador foi introduzido na razão 0,01 molar em relação à olefina.

Os resultados da epoxidação do álcool cinâmico em presença de tungstato ácido de trioctilmetilamônio complexado ou não por ligantes fosforados estão apresentados na Tabela I e Figura I.

As reações de epoxidação conduziram sempre a uma mistura de epóxido e aldeído (obtido pela oxidação do álcool) cujas proporções foram determinadas por RMN¹H (Tabela II).

Os resultados apresentados na Tabela I mostram que com dicloroetano como solvente (entrada 3 e 4) - reação em sistema bifásico - há formação de produtos de hidrólise.

A epoxidação em sistema homogêneo (entrada 1 e 2) e longo tempo de aquecimento conduziu a decomposição do produto.

Com relação a epoxidação com tungstato ácido de trioctilmetilamônio

TABELA I

EPOXIDAÇÃO DE ÁLCOOL CINÂMICO POR ÁGUA OXIGENADA COM TUNGSTATO ÁCIDO DE TRIOCTILMETILAMÔNIO ($Q^+ HWO_5^-$) EM PRESENÇA DE LIGANTES FOSFORADOS

ENTRADA	OLEFINA mmol	H ₂ O ₂ mmol	SISTEMA CATALÍTICO mmol	SOLVENTE	t (h)	T ^o C	REND. %
1	20	12,97 ^a	$Q^+ HWO_5^-$ (0,2)	DIOXANA	9	60	b
2	20	12,97 ^a	1 $Q^+ HWO_5^-$ + 1 TOPO (0,2)	DIOXANA	12	40	c
3	20	50 ^d	1 $Q^+ HWO_5^-$ (0,2)	DICLOROETANO	24	20	e
4	20	50 ^d	1 $Q^+ HWO_5^-$ + 1 TOPO (0,2)	DICLOROETANO	24	20	f
5	20	19,3 ^a	1 W ₂ O ₁₁ ^h , 2Q ⁺ (0,2)	DIOXANA	7	40	24 ^g
6	20	19,3 ^a	1 W ₂ O ₁₁ ^h , 2Q ⁺ + 2 TOPO (0,2)	DIOXANA	7	40	33,8 ^g
7	20	19,3 ^a	1 W ₂ O ₁₁ ⁱ , 2Q ⁺ + 2 POPO (0,2)	DIOXANA	7	40	36,0 ^g
8	20	19,3 ^a	1 $Q^+ HWO_5^-$ + 1 ØPO ₃ H ₂ (0,2)	DIOXANA	24	40	12,1 ^g
9	20	19,3 ^a	1 $Q^+ HWO_5^-$ + 1 DPPBO ^j (0,2)	DIOXANA	4	40	32,2 ^g

- a - H₂O₂ 70% (1 ml = 17,53 mmole)
- b - Decomposição do produto após 9 horas
- c - Decomposição do produto após 12 horas
- d - H₂O₂ 30% (1 ml = 10 mmol)
- e - 50% produto de hidrólise
- f - 50% produto de hidrólise
- g - rendimento após destilação e análise por RMN¹H
- h - ligante 2
- i - ligante 3
- j - ligante 4

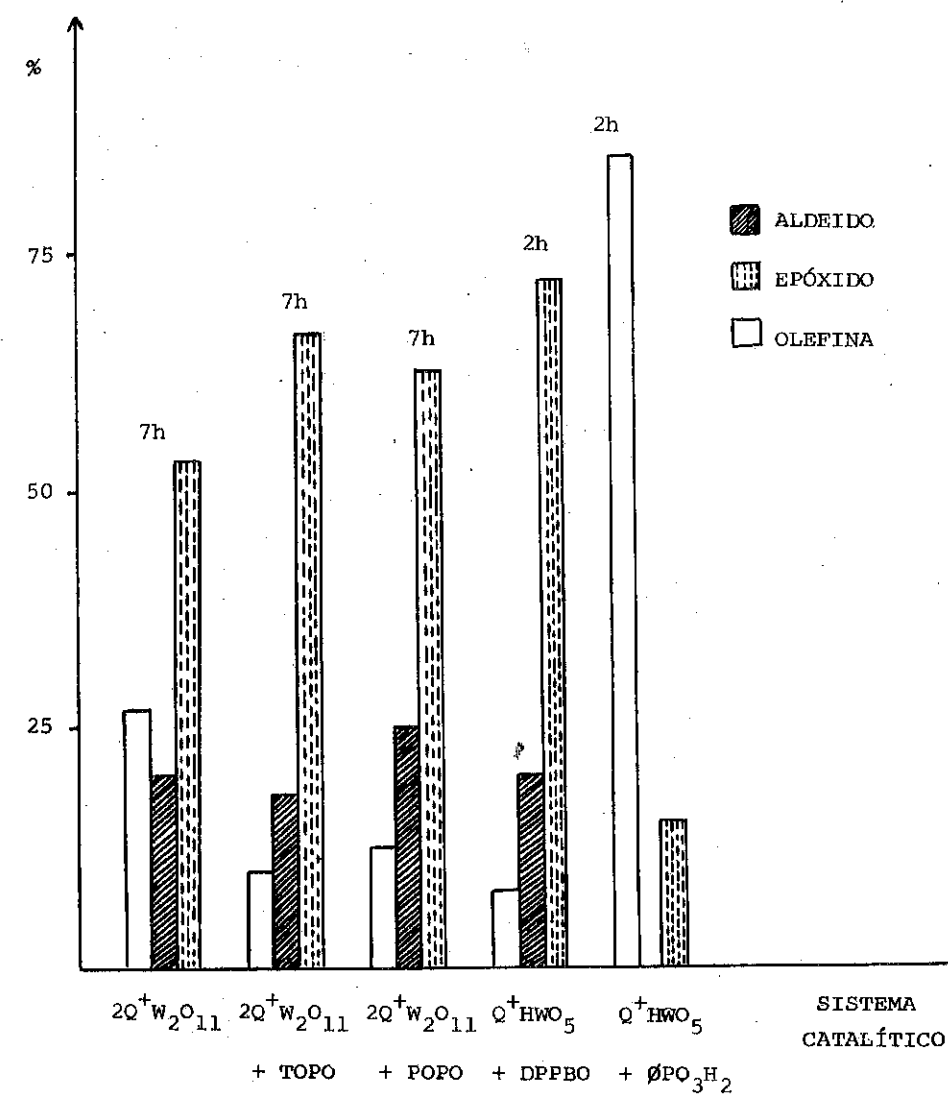


FIGURA 1

PROPORÇÃO RELATIVA DOS PRODUTOS BRUTOS DA EPOXIDAÇÃO DO ÁLCOOL CINÂMICO EM PRESENÇA DE LIGANTES FOSFORADOS

TABELA II

COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO DO ÁLCOOL CINÂMICO.

ENTRADA	t (h)	COMPOSIÇÃO			SISTEMA CATALÍTICO
		EPÓXIDO %	ALDEÍDO %	OLEFINA %	
1	3	39,1	26,1	34,8	$Q^+HWO_5^-$
	4	77,0	23	-	
	6	78,6	21,4	-	
2	2	30,7	11,6	57,7	$Q^+HWO_5^- + TOPO$
	4	45,8	11,4	42,8	
	6	46,2	20	33,8	
3	2	48,3	6,9	44,8	$Q^+HWO_5^-$
	4	67,6	8,1	26,3	
4	2	35,7	10,7	53,6	$Q^+HWO_5^- + TOPO$
	4	51,1	6,4	42,5	
5	2	32	16	48	$W_2O_{11}^{=}, 2Ph_3PCH_2Ph^+$
	4	52	16	32	
	7	53,7	20	26,7	
6	2	46,1	15,4	38,5	$W_2O_{11}^{=}, 2Ph_3PCH_2Ph^+$ + TOPO
	4	50	25	25	
	7	66,7	23,3	10	
7	2	40	16	44	$W_2O_{11}^{=}, 2Ph_3PCH_2Ph^+$ + POPO
	4	59	23,5	17,5	
	7	62,5	25	12,5	
8	2	16	-	84	$Q^+HWO_5^- + HPO_3H_2$
	6	15,4	-	84,6	
9	2	69,2	19,3	11,5	$Q^+HWO_5^- + DPPBO$
	4	72	20	8	

(entrada 5, Tabela I) as reações em presença de ligantes neutros (entrada 6, 7 e 9) apresentaram reatividade 1,5 vezes mais elevada.

Os rendimentos em epóxido não foram alterados quando a reação foi realizada com estequiometria diferente do ligante quelante em relação ao tungstênio (P/W), entretanto a reação em presença de 1eq de W e 0,5eq de DPPBO (entrada 9, Tabela I) foi mais rápida.

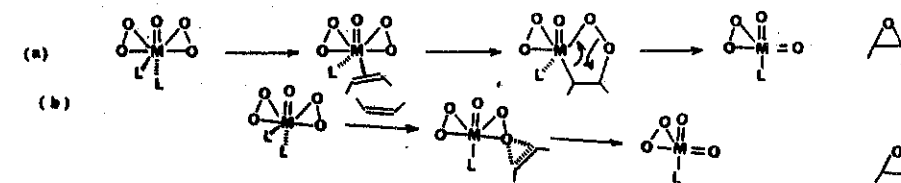
Estes resultados estão de acordo com os da literatura (8,9) para olefinas não funcionalizadas (e.g. ciclohexano, 1-octeno). Foi verificado que quando a epoxidação era realizada em presença de tungstato ácido de amônio quaternário complexado com ligantes fosforados neutros na razão molar P/W = 1 a atividade catalítica aumentava consideravelmente a par com o desaparecimento de produtos secundários (e.g. glicóis, α -hidro peróxidos). As reações em presença de excesso de ligante (P/W=2) apresentaram uma diminuição na atividade catalítica, indicando a eficiência dos complexos de fórmula geral WL (9).

Em presença do ligante aniônico 1 a atividade catalítica foi diminuída (entrada 8, Tabela I) e não foi encontrado, no curso da reação, aldeído cinâmico. Este resultado está em contradição com o encontrado na literatura (8,9) para olefinas não funcionalizadas.

Os ácidos alquil e aril fosfóricos são conhecidos como complexantes de metais de transição com alto grau de oxidação (10) e são largamente usados em hidrometalurgia para extração de cátions metálicos de soluções aquosas (11, 12, 13 e 14). As propriedades catalíticas de complexos peroxo do tungstênio com o ácido arilfosfórico foram avaliados na epoxidação do ciclohexano e octeno-1 e os resultados, em termos de reatividade e seletividade, foram excelentes.

Segundo Mimoun (15) a epoxidação de olefinas com complexos de metais de transição se passa por um mecanismo dipolar 1,3 e implica na coordenação do substrato com o metal. Esta adição 1,3 conduz à um peroxometal-ciclo, que se decompõe em epóxido e complexo oxo (a).

Sharpless (16) propôs um mecanismo de transferência de oxigênio eletrofílico e cujo estado de transição é análogo ao proposto por Bartlett (17) para epoxidação por perácidos orgânicos (b):



Os resultados de Quenard (9) estão de acordo com o mecanismo proposto por Sharpless (16). Segundo Quenard a epoxidação do geraniol se passa pela formação de um éster tungstístico, que mantém a dupla ligação próxima ao oxigênio peroxidico.

Nossos resultados foram superiores aos encontrados na literatura (6), e indicaram que ligantes neutros são mais eficientes que ligantes aniônicos na epoxidação do álcool cinâmico, estando de acordo com o mecanismo proposto por Quenard (9).

4. CONCLUSÕES

A atividade catalítica do anion peroxotungstístico foi multiplicada por um fator 1,5 em presença de ligantes neutros. Ligantes do tipo anion fosfonato provocou uma diminuição da atividade catalítica indicando que são menos eficientes na epoxidação de álcoois alílicos.

Os ligantes fosforados neutros do tipo óxido de fosfina alifático são destinados a serem fixados de maneira covalente sobre suportes poliméricos, em vista de se utilizar sistemas homogêneos suportados, e abrem perspectivas de utilização de difosfinas quirais comerciais como matéria-prima para efetuar epoxidações assimétricas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Brasil) pela concessão de uma bolsa e ao CNRS (França) que possibilitou a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. 9, John Wiley, New York, 1978, p. 251-67.
2. PARSHALL, G.W. & Nugent, W.A. Making pharmaceuticals via homogeneous catalysis Part. 1, *Chemtech* 184-190, 1988.
3. KAGAN, H.B. Asymmetric catalysis in organic synthesis with industrial perspectives. *Bull Soc. Chim. Fr.* (5): 846-52, 1988.
4. RACISZEWSKI, Z., Kinetics and mechanism of the epoxydation of allyl alcohol with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 : 1267-77, 1960.

5. STEWES, H.C. Kaman, A.J. Kinetics and mechanism of tungstic acid epoxidation of the methyl-substituted allyl alcohols. *J. Amer. Chem. Soc.* 87 : 734-37, 1965.
6. PRATT, D. & Leet, R., Epoxydations with 30% peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media. *Tetrahedron Letters*, 27 (6) : 707-10, 1986.
7. PRATT, D & Leet, R. Stereoselective epoxidation of allylic and homoallylic alcohols with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media. *Tetrahedron Letters*, 27 (6) : 711-14, 1986.
8. QUENARD, M., Bonmarin, V. e Gelbard, G., Epoxydation of olefins by hydrogen peroxide catalyzed by phosphotungstic complexes. *Tetrahedron Letters*, 28 (20) : 2237-8, 1987.
9. QUENARD, M., Bonmarin, V. e Gelbard, G., Epoxydation d'olefines par l'eau oxygénée en présence de catalyseurs a base de tungstène VI, et de ligands phosphorés. *New J. Chem.* 13 (3), 1989.
10. WORMS, K.H., Schmidt-Dunker M., *Organic Phosphorus Compounds*, Kosolapof G.M., MAIER, L., Ed., Wiley-Interscience, New York, 1975, vol. 7, cap. 18.
11. SEKINE, T. & HASEGAWA, Y. *Solvent Extraction Chemistry*, M. Dekker Basle, 1963.
12. De BALSTER, M.W.G., *Topics in Phosphorus Chemistry*, vol. 11, J. Wiley, New York, 1981, p. 69.
13. SHIGETOMI, Y., et alii, *Anal. Chim. Acta.*, 1980, 116, 199 (In QUENARD, 1987).
14. SATO, T., et alii, *Hidrometallurgy*, 1980, 6 : 13 (In QUENARD, 1987).
15. MIMOUN, H., Heterolytic and homolytic oxygen transfer reactions from d⁰ metal peroxides to hydrocarbons. *Isr.J.Chem.* 23 : 451-56, 1983.
16. SHARPLESS, K.B. et alii *J. Amer.Chem. Soc.*, 94 : 295, 1972. (In: QUENARD, 1989).
17. BARTLETT, P.O., *Rec. Prog. Chem.*, 18 : 11, 1957 (In: QUENARD, 1989).

CARACTERIZAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO PREPARADO
POR HIDRÓLISE DE CHAMA

- . Wilma de Araujo Gonzalez¹
- . Pedro Paulo Nunes²
- . Yiu Lau Lam³
- . Michele Guenin⁴
- . Michel Primet⁵
- . S.J. Teichner⁶

RESUMO

Partículas finamente divididas e bem cristalizadas de óxido de nióbio foram preparadas por hidrólise e/ou oxidação do $NbCl_5$ com chama H_2-O_2 e identificadas como Nb_2O_5-L puro. As partículas sólidas são não porosas com área específica de $58m^2.g^{-1}$. Na caracterização por IV foram verificados além de sítios ácidos do tipo Lewis e Brønsted, que o Nb_2O_5-L possui sítios básicos. Foi verificado ainda que os sítios de Lewis também decaem em função do aumento da temperatura de pré-tratamento. Estes resultados foram utilizados para interpretar a seletividade na transformação do etanol.

ABSTRACT

Finely divided and well crystallized niobium oxide has been prepared by hydrolysis and/or oxidation of niobium pentachloride in a hydrogen-oxygen flame. The solid particles contained only pure crystal phase of Nb_2O_5-L , with a specific surface area the $58m^2.g^{-1}$. Characterization by infrared / spectrometry showed not only the presence of Lewis and Brønsted acid sites, but also basic sites on those Nb_2O_5-L powders. Further, the Lewis sites density decreased in number as the pretreatment temperature was increased. These results were used to interpret the selectivity on the transformation of ethanol.

1. INTRODUÇÃO

Diversos trabalhos têm explorado as propriedades do Nb_2O_5 como suporte e como promotor (1). Na maior parte dos estudos o óxido de nióbio é preparado por precipitação na forma de hidróxido ou óxido hidratado, em fase aquosa, por tratamento térmico controlado. As propriedades do óxido de nióbio são dependentes do método de preparação e do tratamento térmico que pode favorecer a formação de lacunas de oxigênio (2). Devido ao polimorfis-

¹Mestre em Ciências - IME

²Dr. Engenheiro, Chefe da Seção de Química - IME

³Ph.D, CENPES-PETROBRÁS

⁴Maître de Conference - IRC/CNRS

⁵Directeur de Recherche-IRC/CNRS

⁶Directeur de Recherche - Université Claude Bernard, Lyon I

mo que este óxido apresenta, a sua estrutura é bastante complexa e existem várias notações para as diferentes estruturas (3,4,5).

Recentemente Waring (6) propôs para o Nb_2O_5 um diagrama de equilíbrio de fase, que possui 4 regiões e cuja notação é adotada neste trabalho (figura 1). A forma L existe a baixa temperatura e alta pressão conforme é observado no diagrama. Entretanto esta também tem sido considerada como uma fase metaestável resultante da cristalização a baixa temperatura.

Neste estudo foi preparado o óxido de nióbio pentavalente, por hidrólise de chama, que apresenta as vantagens sobre os outros métodos de não favorecer a polimerização do hidróxido e possuir melhor estabilidade da área superficial.

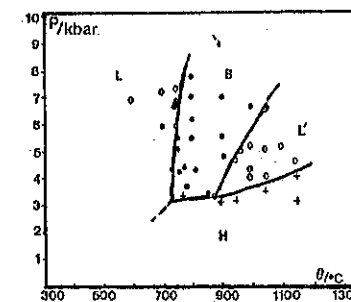


Figura 1: Diagrama de equilíbrio de fase do Nb_2O_5

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação do Catalisador por Hidrólise de Chama

As partículas do Nb_2O_5 , finamente divididas, foram obtidas por hidrólise e/ou oxidação do $NbCl_5$ em chama H_2-O_2 . Estas resultam da condensação do vapor supersaturado formado pela reação em fase gasosa (7,8). Nesta obtenção foram utilizados os seguintes gases, nos 4 tubos concêntricos, N_2 , H_2 , N_2 e O_2 , cujas variações foram, respectivamente, de 6,4,6 e 6 $l.min^{-1}$.

O sólido obtido sofreu um tratamento sob atmosfera de ar seco, com vazão de $7,21.h^{-1}$, a temperatura de 673K durante 16 horas. A velocidade de aquecimento foi de $393K.h^{-1}$ a partir da temperatura ambiente.

2.2 - Caracterização

Antes da medida da área específica, por adsorção de N_2 , método BET, a amostra sofreu um pré-tratamento às temperaturas de 473 ou 673K, sob vácuo secundário (10^{-5} Torr) durante 2 horas.

Os dados obtidos por difração de raios X, foram coletados usando um difratômetro Siemens S-500. O background incoerente da radiação do antecâmara Cuka, filtrado pelo Ni, foi reduzido por um monocromador de grafite. A calibração é feita utilizando quartzo.

O Siemens Diffrac-11 Software coleta os dados e a identificação feita por um computador PDF11-23, que possui armazenado na memória JCPDS que faz a identificação direta.

A identificação do óxido de nióbio obtido antes e após o tratamento térmico, foi feita utilizando a ficha ASTM 27-1003.

O estudo de infravermelho foi desenvolvido visando conhecer as propriedades superficiais do Nb_2O_5 , quanto a presença de sítios ácidos e básicos e a estabilidade dos grupos OH. A célula utilizada (9,10) possui janelas de CaF_2 e o porta amostra de quartzo. Foram utilizados os aparelhos Perkin-Elmer 580 (IRC/CNRS) e Perkin Elmer 1710 com transformada de Fourier (IME).

2.3 - Teste Catalítico

Foi utilizado um reator diferencial, de vidro pirex, com fluxo contínuo. A massa de catalisador variou de 0,05 a 0,20g. Inicialmente, o Nb_2O_5 foi pré-tratado, in situ, sob fluxo de nitrogênio de $0,5\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, durante 2 horas à temperatura desejada. A seguir o catalisador foi isolado em atmosfera de N_2 até que a temperatura reacional fosse atingida. O N_2 foi desviado para purgar o sistema saturador-conclusador contendo etanol e mantido na temperatura apropriada. Uma vez fixada a temperatura de reação, a mistura gasosa foi desviada para o catalisador, marcando-se o tempo inicial de reação.

Os produtos gerados foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Varian 1420, com uma coluna de porapak Q de 2m de comprimento e utilizado como gás de arraste o N_2 com um fluxo de $0,33\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. O esquema do teste catalítico é mostrado na figura 2.

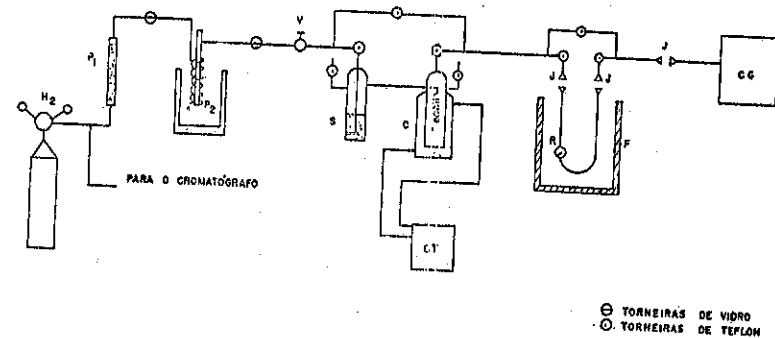


Figura 2. Aparelhagem utilizada no teste catalítico.

3. RESULTADOS

3.1 - Características do Nb_2O_5

Todas as amostras, após o tratamento padrão, foram tratadas 2h sob vácuo secundário (10^{-5} Torr), antes da adsorção de N_2 , sob a temperatura desejada. Estas foram identificadas por DRX. Os resultados estão mostrados na tabela 1, onde é feita uma comparação com o Nb_2O_5 obtido por hidrólise de chama e por hidrólise via úmida do $NbCl_5$ (11,12).

Tabela 1 - Características do Nb_2O_5

Método	T(K) Antes do BET	S(área) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Identificação DRX	Referência
Hidrólise de chama	473	56,0	Nb_2O_5 -L (Estrutura ortorrômbica)	(9)
	673	58,0		
Hidrólise via úmida	473	65,0	Amorfa	(11,12)
	673	38,0		

Observa-se que o Nb_2O_5 preparado por hidrólise de chama apresenta uma melhor estabilidade térmica quando comparado com o preparado por hidrólise via úmida, já que o aumento da temperatura não causou decréscimo de área superficial.

3.2 - Espectroscopia de Infravermelho

A - Água de Constituição - Grupamentos OH

O Nb_2O_5 -L, obtido por hidrólise de chama, apresentou água e impurezas de hidrocarbonetos. O tratamento utilizado para eliminar as impurezas de hidrocarbonetos, tomado como padrão, foi de submeter a amostra a 200Torr de oxigênio, aquecendo-se a 673K durante 16h (9,10); após este tratamento, observou-se por IV, as bandas correspondentes ao CO_2 (2350cm^{-1}), gerado pela combustão dos hidrocarbonetos. A banda que aparece a 3690cm^{-1} corresponde ao OH livre, e a outra larga centrada em 3430cm^{-1} corresponde a uma vibração de estiramento do oxigênio-hidrogênio dos grupos OH da superfície ou da água molecular adsorvida. Na região de 1630cm^{-1} há uma banda atribuída a H_2O molecular decorrente da vibração de deformação do hidrogênio no plano da água ($H-O-H$). Após este tratamento padrão, foi feito um vácuo secundário (10^{-5} Torr), a temperatura de 423K durante 2h. Verifica-se a presença de 4 grupos OH na região de 3710, 3690, 3670 e 3420cm^{-1} , o desaparecimento das bandas 2350cm^{-1} e 1630cm^{-1} , correspondentes ao CO_2 e H_2O molecular respectivamente.

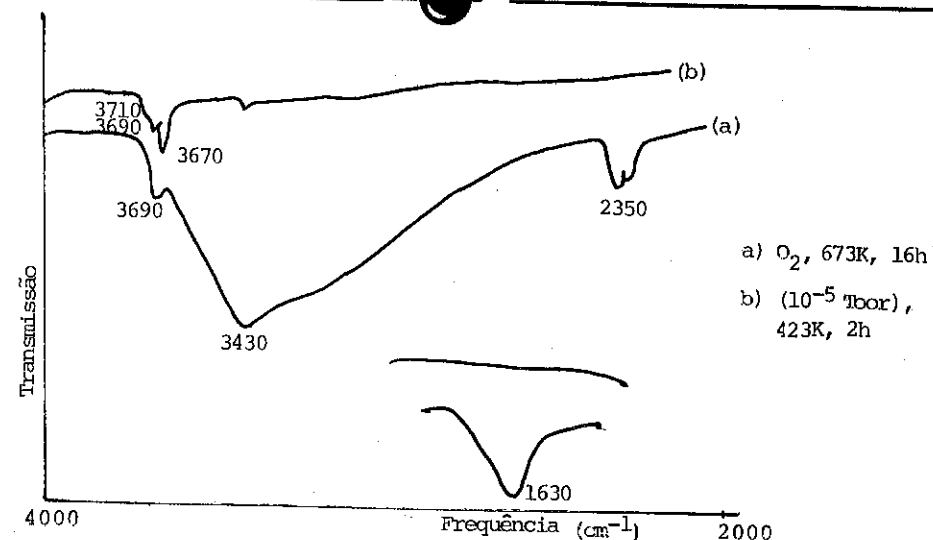


Figura 3: Espectro de IV. Prê-tratamento

B - Desidroxilação da Superfície do Nb₂O₅-L

Após o tratamento padrão sob O₂, fez-se vácuo secundário (10⁻⁵Torr), a partir da temperatura de 298K até a de 723K, variando de 323K em 323K. Cada tratamento foi de 2 horas, sob vácuo secundário (10⁻⁵Torr)

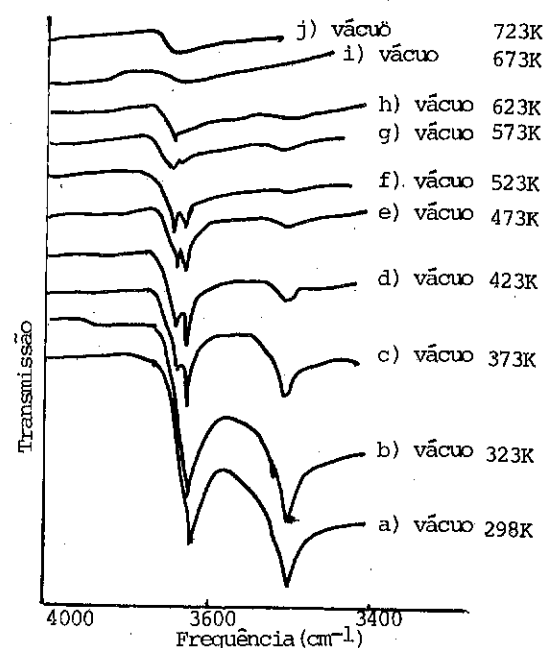


Figura 4: Desidroxilação da Superfície do Nb₂O₅-L

Observou-se a presença de 3 grupamentos OH, 3705, 3665 e 3435cm⁻¹, cuja estabilidade variou de acordo com a temperatura de desidroxilação, assim foram classificados em fortes, médios e fracos.

Na tabela 2, está mostrada a classificação dada a estes grupamentos OH. Tabela 2 - Classificação dos Grupamentos OH

Grupos OH	Nb ₂ O ₅ -L	
	Nº de onda (cm ⁻¹)	T (K)
Fracos	3435	298-473
Médios	3665	298-573
Fortes	3075	298-723

Após a desidroxilação à temperatura de 723K, verificou-se que o espectro corresponde exatamente àquele obtido na desidroxilação a 673K. Isto indicou que a banda remanescente na região 3705cm⁻¹ deve ser provavelmente devido a grupamentos OH interno.

C - Reidratação da Superfície

Após a desidroxilação a 723K, foi adsorvida água, previamente degasada a 423K durante 2h. O excesso de H₂O foi desorvido a 423K, sob vácuo secundário (10⁻⁵Torr) durante 2h.

Na figura 5 pode-se observar no espectro que ocorre a regeneração dos grupos OH, após a reidratação, mas parece que estes são semelhantes aqueles obtidos pelo estudo da estabilidade térmica, a temperatura de 373K.

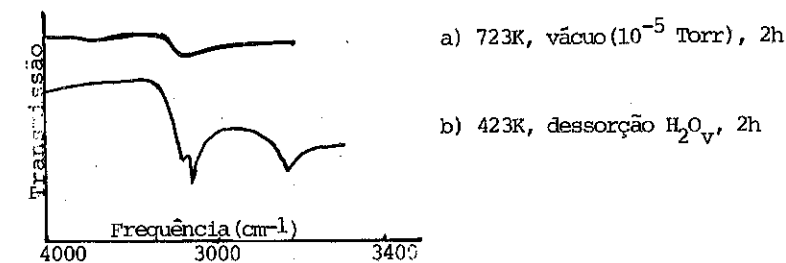


Figura 5: Reidratação sobre a Superfície Desidroxilada

D - Sítios Ácidos - Adsorção Piridina

Após o tratamento padrão, o Nb₂O₅-L foi tratado sob vácuo secundário a 423K durante 2h. Observou-se o desaparecimento da banda 1630cm⁻¹, correspondente a água molecular. Este espectro foi tomado como referência. A seguir, foi feita a adsorção da piridina, a 298K, sob a forma de vapor. Os grupamentos OH são fortemente perturbados devido as ligações de hidrogênio com piridina, conforme é mostrado na figura 6.

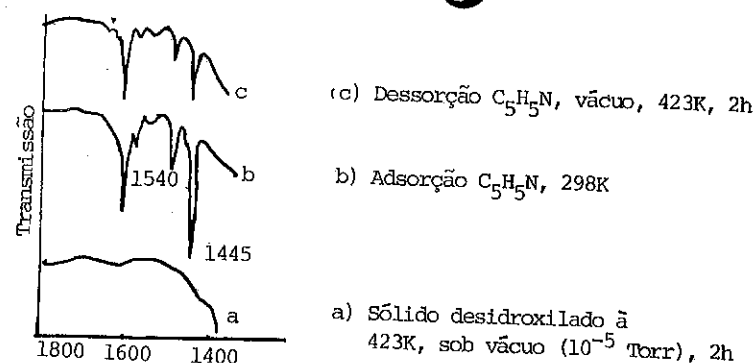


Figura 6: Adsorção de Piridina

As bandas a 1650, 1585 e 1445cm^{-1} correspondem a piridina adsorvida (quimissorvida) sobre sítios de Lewis. Foi acompanhada a banda 1445cm^{-1} onde a piridina está adsorvida por ligação covalente coordenada sobre sítios ácidos de Lewis.

A 1540cm^{-1} a piridina está adsorvida sobre sítios de Brønsted, protonado, formando o íon piridíneo.

E - Reversibilidade dos Sítios de Lewis em Brønsted

Após o tratamento a 423K, durante 2h, sob vácuo secundário (Fig 6), foi feita a adsorção de água, previamente degasada a 298K durante 15min. Em seguida, procede-se a dessorção a 423K, sob vácuo secundário, durante 2h. A quantidade restante de água, e de piridina, foi medida pela densidade óptica em unidades arbitrárias por grama de catalisador. ($\mu.a.g^{-1}$).

Tabela 3: Reversibilidade dos Sítios Ácidos

Tipo de Sítio	Nº de Onda (cm^{-1})	D.O ($\mu.a.g^{-1}$)			
		Adsorção C_5H_5N (298K)	Dessorção C_5H_5N (423K)	Adsorção H_2O (298K)	Dessorção H_2O (423K)
Lewis	1445	11,10	3,40	2,10	0,50
Brønsted	1540	0,40	0,01	1,40	1,10

Pela tabela 3 verifica-se que a adsorção de água causa um aumento do íon piridíneo 1540cm^{-1} , e o decréscimo da piridina coordenada. Assim sítios de Lewis podem ser transformados em sítios de Brønsted, por ação do vapor d'água sobre a piridina.

F - Efeito da Temperatura de Desidroxilação

Foi feita a desidroxilação após o tratamento padrão as temperaturas de 423K e 673K durante 2h sob vácuo secundário (10^{-5} Torr). Em seguida, sobre

as duas amostras foi feita adsorção da piridina a 298K, seguindo-se o mesmo procedimento já descrito anteriormente. A dessorção da piridina foi feita as temperaturas de 423K, 523K, 623K, durante 2h sob vácuo secundário.

Foi verificado que a desidroxilação drástica causa um enfraquecimento dos sítios e que os sítios de Brønsted são mais fracos que os de Lewis.

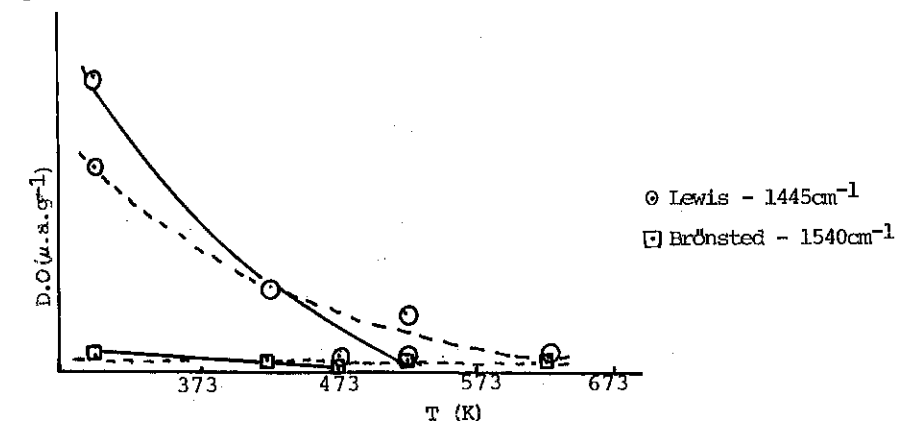


Figura 7: Efeito de Temperatura de desidroxilação a 423K (---) e a 673K (—)

G - Sítios Básicos - Adsorção de CO_2

Introduziu-se na amostra parcialmente desidroxilada a 423K, 50Torr de CO_2 , a 298K, durante 15min.

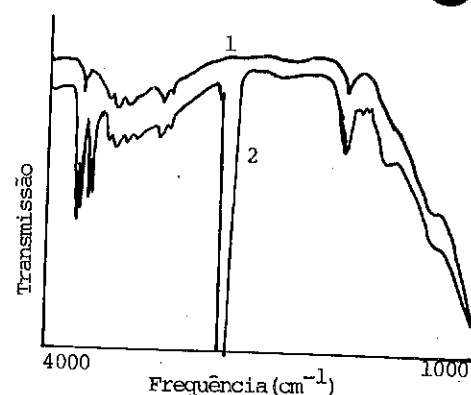
Observou-se bandas correspondentes ao CO_2 molecular 2353cm^{-1} e 2343 , 1612 que corresponde a H_2O molecular, 1410cm^{-1} e 1220^{-1} . As bandas 1410 e 1220cm^{-1} correspondem ao carbonato bidentado (C_2v)



Como a adsorção depende da pressão do gás adsorvente, foi introduzido mais 150Torr de CO_2 para confirmação da presença de sítios básicos. A figura 8 mostra os picos obtidos nestas condições e observa-se as bandas 3729 , 2705 , 3625 , 3599cm^{-1} correspondentes as vibrações do bicarbonato, e as frequências 1414 e 1207cm^{-1} correspondentes ao estiramento assimétricos, isto é, aos sítios básicos. Observa-se no entanto que o sítio 1414cm^{-1} é mais fraco do que aquele a 1207cm^{-1} . (13,14,15).

A formação da espécie de bicarbonato indicou a presença de grupos básicos OH. O caráter básico da superfície parece ser bastante fraco. (16)

Estas bandas das espécies de bicarbonato só estão presentes em superfícies que não estão totalmente desidroxiladas (16).



a) Vácuo, 423K, 2h.
b) Adsorção 150 Torr CO₂, 298K, 15 min.

Figura 8: Adsorção CO₂ - Confirmação dos Sítios Básicos

3.3 - Teste Catalítico

Efeito da Temperatura de Pré-tratamento

A reação de transformação do etanol a 573K, utilizando no leito do reator diferencial cerca de 0,200g de Nb₂O₅-L, forneceu como produtos / C₂H₄, C₂H₆, H₂O, CH₃CHO, C₄H₆, (C₂H₅)₂O. Só existe butadieno nas 5h iniciais de reação, independentemente da temperatura de pré-tratamento de 573K e 673K.

Na tabela 4 estão mostrados os resultados da seletividade molar (Sx), nas temperaturas de pré-tratamento do catalisador a 573 e 673K, para os diferentes tempos de reação expressos em horas.

Tabela 4 - Efeito da Temperatura de Pré-tratamento

T(573K)/t (h)	Sx(Seletividade Molar)					
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO	C ₄	(C ₂ H ₅) ₂ O	$\frac{S(C_2H_5)_2O}{S(C_2H_4)}$
0	42,7	10,2	6,5	3,2	16,2	0,38
5	55,6	17,7	8,2	3,7	13,5	0,24
11	63,4	19,2	8,8	-	9,8	0,15
15	60,4	19,8	9,7	-	10,1	0,16
T(673K)/t (h)	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO	C ₄	(C ₂ H ₅) ₂ O	$\frac{S(C_2H_5)_2O}{S(C_2H_4)}$
0	43,9	18,5	16,7	11,3	9,5	0,22
5	64,4	17,4	7,9	1,9	7,8	0,12
11	65,7	18,3	8,2	-	7,2	0,11
15	63,7	20,6	8,8	-	6,9	0,11

Verifica-se que a seletividade de desidratação (eter/etileno) depende da temperatura de ativação e que a 573K há um aumento da seletividade em éter; este fato pode ser explicado, já que os resultados obtidos durante a desidroxilação deste óxido, por Infravermelho, mostraram que a superfície está mais hidroxilada (figura 4) do que a 673K.

A superfície mais desidroxilada, mostrada por Infravermelho, favorece o aumento da seletividade inicial em C₄, C₂H₆ e CH₃CHO. Verifica-se ainda que, após as 5 horas iniciais de reação, as seletividades dos produtos ficam praticamente constantes, independentes da temperatura de ativação. Provavelmente este fato é devido a reidratação da superfície pela água gerada durante a reação. A confirmação desta hipótese fica evidenciada pelo espectro de Infravermelho na figura 5, que mostra a reidratação da superfície pela adsorção H₂O_v, após a desidroxilação.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados conclui-se que:

O Nb₂O₅-L produzido por hidrólise de chama além de apresentar sítios de Brønsted e Lewis, possui sítios básicos, mostrados pela formação de bicarbonato durante a adsorção de CO₂ na superfície. Este sítio pode ser o responsável pela produção de butadieno na transformação do etanol. Convmencionar que o presente trabalho apresenta as primeiras evidências concretas sobre a presença de sítios básicos na superfície do Nb₂O₅-L, já que na literatura é bastante ressaltada a presença dos sítios ácidos com força de acidez comparável àquelas dos superácidos (H₀ = -8,2).

Ainda podemos mencionar a reversibilidade dos sítios pela adição de água, na fase de vapor, que pode ser um dos fatores que explicariam o fato da seletividade dos produtos, praticamente, não ser afetada pela temperatura de pré-tratamento após as 5 horas iniciais de reação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) TANABE, K. and IZUKA, T., Niobium. Technic. Report (NbTR), Part II, 1985.
- 2) Nouveau Traité de Chimie Minérale - Paul Pascoal, Tome XII, Masson et Cie, Editeurs, 1985.
- 3) SCHAFER, H. e GRUEN, R., Angew. Chem. Inter. Edit. 5,40(1966).
- 4) BRAUER, G.B., Z. Anorg. Allgem. Chem., 248 (1941).
- 5) HOLTZBERG, F., REISMAN, A., BERRY, M. and BERKENBLIT, M., J. Amer. Chem. Soc. 79, 2039 (1957).
- 6) WARING, J.L., ROTH, R.S. and PARKER, H.S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 77A, 6, 705 (1973).
- 7) CAILLAT, R., CUER, J.P., ELSTON, J., JULLET, F., POINUD, R., PRETTE, M. and TEICHNER, S.J., Bull. Soc. Chim. Fr., 152 (1958).

- 08) FORMENTI, M., JUILLET, F., MERIAUDEAU, P., TEICHNER, S.J. and VERGNON, P., J. Colloid, Interface Sci, 39, 79 (1972).
- 09) GONZALEZ, W.A., Relatório do estágio no IRC/CNRS, 1987.
- 10) PRIMET, M., PICHAT, P. and MATHIEU, M.V., J. Phys. Chem., 75, 1216 (1971).
- 11) CHRISTOPHER, J. e ENGLAND, W.A., Niobium Proceedings of the International Symposium 11/1981.
- 12) GONZALEZ, W.A., Tese de Doutorado, IME, RJ, a ser defendida.
- 13) Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry - Vol II, Michael L.H. 1967.
- 14) Infrared Spectra of Surface Compounds, Kiselev, A.V., V.I., Lygin.
- 15) Infrared Spectra of Adsorbed Species, Little, L.H.
- 16) JACKSON, P. and PAFITT, J.P., Trans. Faraday Soc., 62, 204 (1966).

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE N-HETEROCÍCLICOS POR
 $\text{TRANS-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$

. Douglas Wagner Franco ¹
 . José Aroldo Viana dos Santos ²
 . Luiz Alves Marinho ³
 . Silvia de Castro Martins ⁴
 . Neide Maria Souza de Rezende ⁵

RESUMO

O íon complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, em solução aquosa, reage com isonicotinamida e pirazina. Nesta reação o complexo é reduzido a $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e o heterocíclico oxidado. A reação com isonicotinamida se efetua com velocidade específica de $k_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ($C_{\text{H}^+} = 10^{-3} \text{ M}$; 25°C ; $\mu = 0,30 \text{ NaCF}_3\text{COO}$, CF_3COOH). Baseado em dados espectrofotométricos e eletroquímicos sugere-se o emprego de $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ como catalisador para a oxidação de N-heterocíclicos.

ABSTRACT

The reaction of $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ with isonicotinamide and pirazine in aqueous media have been investigated. The complex is reduced to $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and the heterocycle is oxidized. A specific rate constant of $3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ has been evaluated with isonicotinamide under the following conditions: $C_{\text{H}^+} = 10^{-3} \text{ M}$, $\mu = 0,3$ (NaCF_3COO , CF_3COOH) and $T = 25^\circ\text{C}$. Based on spectrophotometrical and electrochemical experiments, the utilization of $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ as catalyst for the oxidation of N-heterocycles is proposed.

¹ Professor Titular, IFQSC/USP

² Pós-Graduando, IFQSC/USP

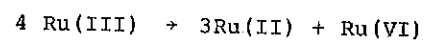
³ Professor FUFPI

⁴ Professora Doutora UF Uberlândia

⁵ Professora UFMG

1 - INTRODUÇÃO

O íon $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ por processo oxidativo monoeletrônico, eletroquímico ou químico⁽¹⁾, origina o correspondente íon complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. Este íon desproporciona segundo:



A velocidade específica desta reação⁽¹⁻³⁾ é dependente do pH; $K_{\text{AH}} = 4 \times 10^{-7}$, $K_{\text{A}} = 3,3 \text{ s}^{-1}$ (em termos de k_{obs}).

Os centros metálicos de Ru(III), Ru(VI) e mesmo Ru(IV), (formado intermediariamente) podem ser considerados como agentes oxidantes em potencial, em função da concentração hidrogeniônica do meio. Em condições experimentais onde a reação de desproporcionamento é reprimida, $C_{\text{H}^+} = 10^{-3} \text{ M}$, o íon $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ é a única forma de rutênio presente e age como agente oxidante.

Este trabalho descreve resultados experimentais obtidos nos sistemas Ru(III) - isn, Ru(III) - pz, bem como sugere a possibilidade do emprego do monofosfito complexo de Ru(III) para a oxidação de N-heterocíclicos.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

Todos os reagentes e solventes, utilizados neste trabalho, (de procedência Merck e Aldrich), foram de pureza analítica e utilizados conforme adquiridos, com exceção da isonicotinamida (isn) e pirazina (pz) os quais foram purificados conforme descrito anteriormente⁽⁴⁾.

Os solventes éter, acetona e álcool etílico, foram submetidos a processo de purificação e segundo a literatura⁽⁴⁾.

Os gases argônio e nitrogênio foram submetidos a purificação e secagem conforme descrito anteriormente^(5,6).

2.2 - Sínteses

Os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3]_2(\text{PF}_6)_2$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ foram preparados utilizando-se procedimentos já descrito na literatura⁽⁷⁾. O íon complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ foi obtido em solução por eletrólise a potencial controlado, + 0,70V versus E.C.S., do correspondente complexo de Ru(II).

2.3 - Equipamentos, Técnicas e Métodos de Cálculo

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos empregando-se um potenciostato galvanostato, modelo 173; programador X-Y modelo RE 0074; osciloscópio Tektronix modelo 465 micro Unitron Ap II signal recorder modelo 4102 PAR. Os experimentos foram realizados empregando-se uma cela polarográfica tipo metrohm, em sistema de três eletrodos.

Foram empregados os seguintes eletrodos: carbono vítreo (eletrodo de trabalho), fio de platina (eletrodo auxiliar), calomelano saturado (eletrodo de referência). Nas eletrólises, substituiu-se o eletrodo de carbono vítreo por uma rede de platina de área igual a 13,6 cm².

As medidas espectrofotométricas bem como os experimentos cinéticos em reações onde $t_{1/2} > 20 \text{ seg.}$, foram realizados utilizando-se um espectrofotômetro HP 8451A - Diode Array, acoplado com Keibord HP 98155A.

Para reações onde $t_{1/2} < 10 \text{ seg.}$, utilizou-se o sistema "Stopped Flow" Amindo Morrow 939-B, acoplado a um osciloscópio Tektronix R 510 N.

Os valores de k_{obs} , velocidade específica de pseudo primeira ordem, foram obtidos a partir de gráficos $\log(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo (t), da forma usual⁽⁸⁾.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A adição de isonicotinamida à solução contendo íons $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ conduz ao desenvolvimento de coloração amarelo claro com aumento dos valores de absorbância nos comprimentos de onda 456 nm e 350 nm. Com o passar do tempo há uma diminuição nos valores de absorbância a 456 nm e notando-se a existência de ponto isobéptico a 394 nm (ver fig. 1).

Este fato sugere que a espécie $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3 \text{ isn}]^{3+}$ seja responsável pela absorbância a 456 nm a qual lentamente origina o correspondente complexo de Ru(II).

Com a adição de pirazina à solução contendo monofosfito complexo de Ru(III), não se observa desenvolvimento de coloração correspondente ao complexo de Ru(III), mas somente o espectro característico da espécie $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3 \text{ pz}]^{2+}$.

Estas observações sobre uma provável reação redox são corroboradas pelos valores de potenciais formais Ru(III)/Ru(II) de soluções contendo o íon $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ antes e após a adição de pirazina (pz) ou isonicotinamida (isn).

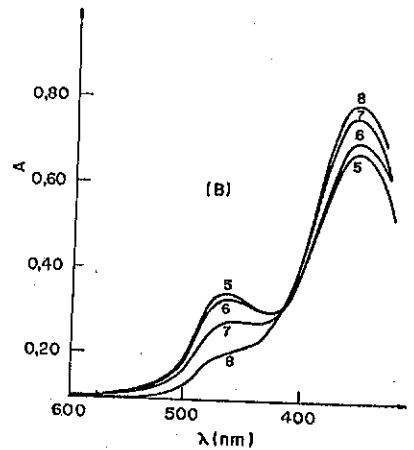


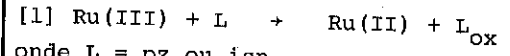
Figura 1 - Variação da absorvância com o tempo para solução de $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3\text{(H}_2\text{O)}_3\text{]}^{3+}$ + isn $C_{\text{Ru}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{isn}} = 0,2 \text{ M}$; $\text{pH} = 3,5$. Verifica-se o decréscimo de absorvância em 456 nm e o aumento em 350 nm.

A reação entre isonicotinamida e pirazina, respectivamente, com o ion $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3\text{(H}_2\text{O)}_3\text{]}^{3+}$ foi investigada espectrofotometricamente em condições de pseudo primeira ordem, (excesso de ligante).

Para a reação com isonicotinamida, a formação do complexo $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3\text{isn)]}^{2+}$ se processa com velocidade específica de $k_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ($C_{\text{H}^+} = 10^{-3} \text{ M}$; 25°C , $\mu = 0,30 \text{ NaCF}_3\text{COO}$, CF_3COOH).

A reação com pirazina se efetua com velocidade específica bem superior a do sistema com isonicotinamida.

Embora os dados disponíveis ainda não permitam discutir detalhadamente o mecanismo destas reações, ao que tudo indica a etapa lenta refere-se a transferência de elétrons:



onde L = pz ou isn.

Algumas informações adicionais sobre as reações acima foram obtidas a partir de estudos de voltametria cíclica principalmente para o sistema rutênio-pirazina.

Como se pode observar pela figura 2, o par Ru(III)/Ru(II) , apresenta comportamento eletroquímico reversível com $E^0 = 0,49 \text{ V}$. A adição de pirazina a esta solução altera o seu espectro voltamétrico. Em uma primeira varredura observa-se a existência de dois processos. A varredura de poten-

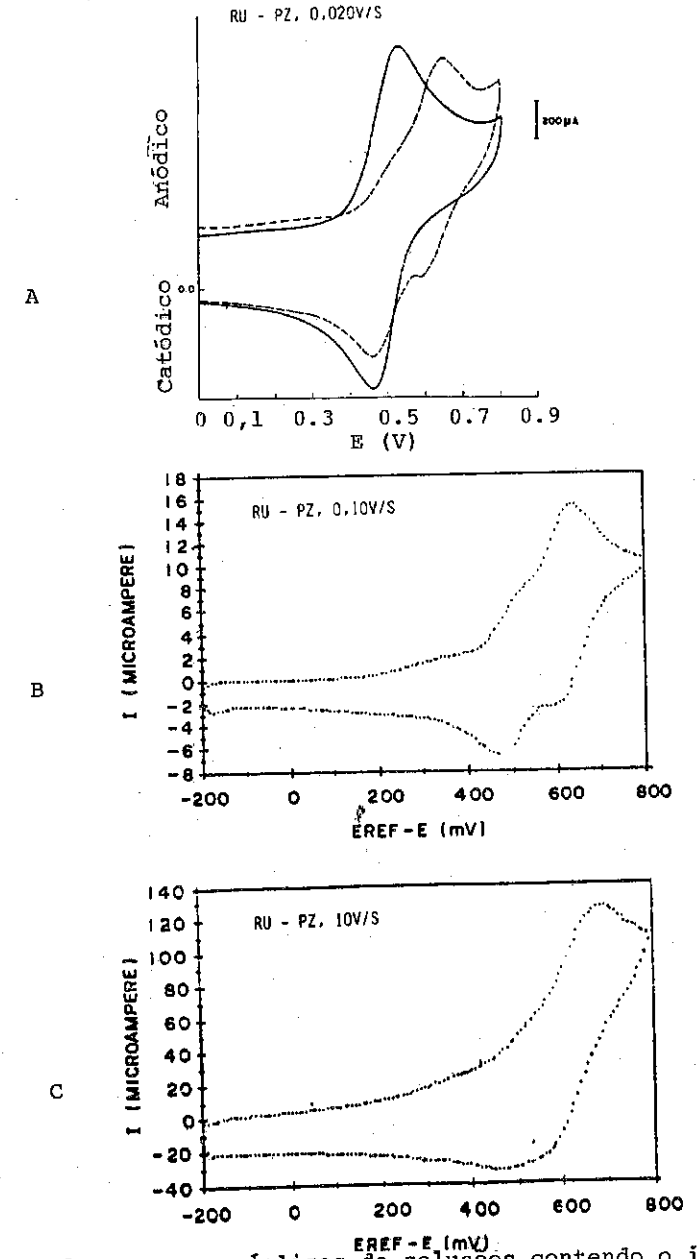
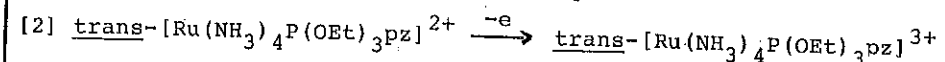
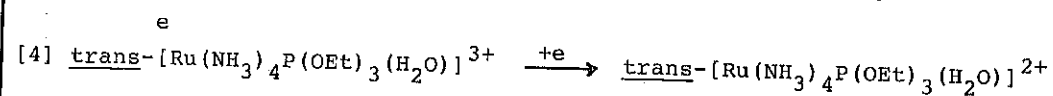
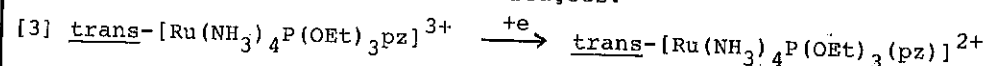


FIGURA 2 - Voltamogramas cíclicos de soluções contendo o ion $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3\text{(H}_2\text{O)}_3\text{]}^{2+}$ em presença de pirazina. $C_{\text{M}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{L}} = 0,30 \text{ M}$; $\mu = 0,30 \text{ M (NaCF}_3\text{COO)}$; $\text{pH} = 2,0$; $T = (25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. A (—) antes da adição de pirazina e (----) após a adição; B e C após a adição de pirazina, a velocidades superiores.

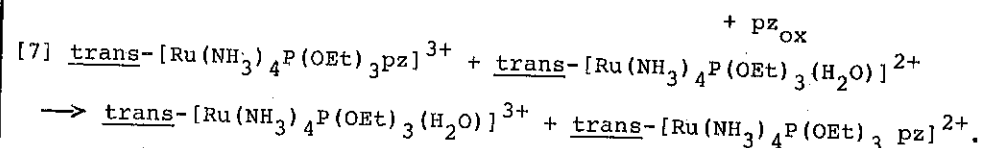
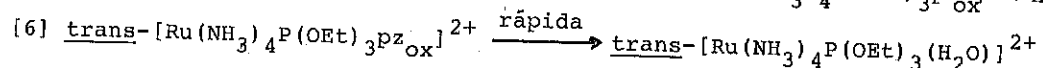
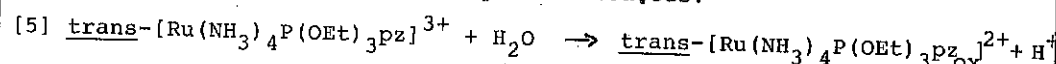
cial no sentido anódico permite observar a existência de apenas um pico anódico a + 0,64V, atribuído a reação:



A varredura reversa indica dois picos a potenciais 0,48V e 0,58V correspondentes respectivamente as reações:

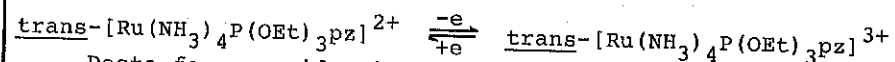


A espécie aqui teria sua origem nas reações:



A etapa [5] corresponderia a um processo de transferência eletrônica interna no íon complexo, o qual seria diverso do observado por reação direta ao monofosfito complexo de Ru(III) com pirazina; anteriormente mencionado.

A velocidades de varredura superiores ou igual a 10V/seg, observa-se apenas os picos correspondentes ao par Ru(III)/Ru(II) no derivado pirazínico:

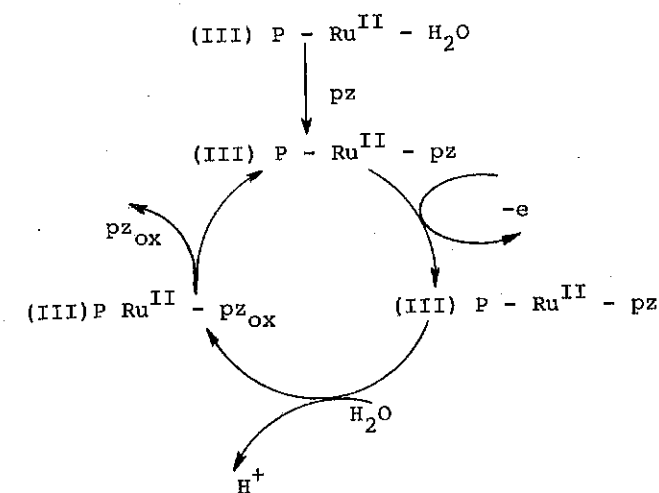


Desta forma, evidencia-se também a existência do processo redox interno ao complexo. Este mecanismo ocorreria com $k_1 = 0,2 \text{ s}^{-1}$; quando o ligante já se encontra na esfera de coordenação do metal no estado de oxidação (II); e este é oxidado a (III).

A espécie $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, gerada por redução eletroquímica do correspondente complexo de Ru(III), na etapa [4] pode reagir com o excesso de pirazina completando o ciclo.

O potencial redox adequado $E^\circ \text{ Ru(III)/Ru(II)}$ (+ 0,49V versus E.C.S.), bem como a afinidade dos complexos de Ru(II) por N-heterocíclicos sugere a possibilidade de método de oxidação seletivo para estas moléculas. A regeneração do complexo metálico de Ru(II) após a oxidação do ligante permite a proposição de ciclo catalítico onde a oxidação do centro metálico possa ser efetuada, por exemplo eletroquimicamente.

Assim, em princípio seria possível propor-se um ciclo catalítico para oxidação catalítica de pirazina e outros heterocíclicos segundo:



A aplicação deste sistema para a oxidação catalítica de N-heterocíclicos, bem como a elucidação dos mecanismos das reações redox encontram-se em estudo em nosso Laboratório e os resultados serão apresentados posteriormente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAPESP e Petrobrás pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) Martins, S.C. - Estudo eletroquímico de aminas e trietil fosfito complexos de rutênio in: Tese de Doutorado, USP-São Paulo (1983).
- (2) Marinho, L.A. - Aquotetramintriethyl fosfito rutênio (III), $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ e pirazina (pz) in: Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, São Carlos (1988).
- (3) Rezende, N.M.S. - Estudo da reatividade do íon complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OEt})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ in: Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, São Carlos (1987).
- (4) Perr, N.D.D., Armarego, W.L.F. and Perrin Purification of Laboratory Chemicals, Oxford, Pergamon Press, 1983.
- (5) Nascimento Filho, J.C. - Efeito e influência trans de alguns fosforos em tetraaminas de Ru(II). in: Tese de Doutorado, IFQSC-USP, São Carlos (1985).

- (6) Rezende, J.M and Franco, D.W., trans Met. Chem, 1987 (in press).
- (7) Allen, A.D., Bottomley F., Harris, R.O., Reinslau, U.P. and Senoff, C.V., Inorg. Synth., 12, 2 (1970).
- (8) Atwood, J.D., Inorganic and organometallic reaction mechanisms. Monterey, Brooks/Cole pub. com. 1985.

TESTE DE UM PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA O CÁLCULO DE DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE POROS A PARTIR DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂

.Dante Ferreira Franceschini Filho¹

RESUMO

É apresentado um procedimento para o cálculo de distribuições de tamanho de poros (DTPs) a partir de isotermas de adsorção. O procedimento baseia-se na interpolação dos pontos da isoterma através de "splines" cúbicos e no cálculo da DTP a partir da equação integral que expressa o volume adsorvido por adsorção multicamada e condensação capilar, de forma direta. A DTP é determinada para valores fixos e igualmente espaçados do raio de poros, facilitando interpretações e comparações. O procedimento é testado através de sua aplicação a isotermas calculadas a partir de distribuições-modelo retangulares e parabólicas.

ABSTRACT

A procedure for the calculation of pore size distributions from adsorption isotherms is presented. The procedure is based on the interpolation of the isotherm data points by cubic splines and on the calculation of the distribution from the integral equation that describes the multilayer plus capillary condensation adsorption process, in a straightforward manner. The distribution is determined for fixed and equally spaced pore radius values, enabling easier interpretation and comparison. The procedure is tested by its application to isotherms calculated from model distributions with rectangular and parabolic shapes.

1. INTRODUÇÃO

Os métodos mais utilizados (1,2) para a determinação de distribuição de tamanhos de poros (DTP) a partir de isotermas de adsorção de N₂ a 77K baseiam-se na resolução da seguinte equação integral:

$$V_p - V(x) = \int_x^{\infty} \frac{(\rho - t(x))^2}{r(x) \rho^2} v(\rho) d\rho \quad (i)$$

onde V_p é o volume total de poros, V(x) é o volume de N₂ adsorvido pela amostra, t(x) é a espessura do filme de N₂ adsorvido por adsorção multicamada, v(ρ) é o volume total de poros com raios compreendidos entre ρ e ρ+Δρ, x é a razão entre a pressão de N₂ e a sua pressão de saturação e r(x) é o raio de poros limite, abaixo do qual todos os poros estão cheios de condensado, sendo r(x) (expresso em nm) dado por:

$$r(x) = t(x) - 0,953 / \ln(x) \quad (ii)$$

onde o segundo termo à direita do sinal de igualdade é o raio de Kelvin

¹Físico, Petroflex Ind. Com. S.A. (atualmente na PETROQUISA/GETEC)

para a condensação capilar(3).

Os métodos citados acima, além das aproximações destinadas a tornar possível a solução da equação integral, utilizam-se de outras aproximações destinadas a tornar possível o cálculo manual das distribuições, introduzindo fontes adicionais de erro. Além disso, os valores de raio de poro para os quais são determinados os valores da distribuição são dados pelos valores de x obtidos experimentalmente, o que pode tornar difícil a comparação de distribuições obtidas em experiências diferentes.

Para contornar estes problemas Marcilla-Gomis e outros(4) propuseram o ajuste de funções polinomiais às isotermas experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Infelizmente, este método não se presta muito facilmente ao ajuste de curvas com formato de S, forma bastante frequente em isotermas de adsorção.

Neste trabalho é apresentada uma metodologia para a determinação de DTPs, baseada num método de cálculo mais direto e na interpolação da isoterma experimental por polinômios do tipo "spline" cúbico. Esta metodologia é testada através de sua aplicação a isotermas calculadas a partir da equação (i), utilizando distribuições-modelo retangulares e parabólicas, de modo a verificar a consistência do método.

2. MÉTODO DE CÁLCULO

A solução da equação integral (i) foi feita através da divisão do domínio de raios de poros em N-1 intervalos, correspondentes aos N pontos da isoterma de adsorção e na adoção das seguintes aproximações para a distribuição $v(r)$:

- $v(r)$ é constante em cada intervalo de raio de poros ($v(r)=v_i$ para $r_i < r < r_{i+1}$)
- $v(r)$ anula-se para $r > r_N$, ou seja, ignora-se a contribuição dos poros com raios maiores que o correspondente ao ponto da isoterma com a maior pressão relativa x .

A equação(1) pode ser então escrita na seguinte forma:

$$V_N - V_j = \sum_{i=j}^{N-1} v_i \int_{r_i}^{r_{i+1}} \frac{(p-t_i)^2}{\rho^2} d\rho \quad (iii)$$

que após manipulações para eliminação de v_j leva à seguinte solução:

$$v_j = \begin{cases} (V_N - V_j) / A_{jj}, & \text{para } j=N-1 \\ (V_N - V_j - \sum_{i=j+1}^{N-1} A_{ij} v_i) / A_{jj}, & \text{para } j \neq N-1 \end{cases} \quad (iv)$$

onde A_{ij} é dado por:

$$A_{ij} = r_{i+1} - r_i - 2t_j \ln(r_{i+1}/r_i) + t_j^2 (1/r_i - 1/r_{i+1}) \quad (v)$$

3. REALIZAÇÃO DO CÁLCULO

A solução (iv) pode ser aplicada diretamente aos pontos de uma isoterma de adsorção, desde que sejam calculados os valores de t_i e r_i correspondentes aos x_i de cada ponto da isoterma. Estes valores podem ser calculados através da resolução do seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \ln(x) = -0.371/t^2 + 0.387 \exp(-1.14t) & (vi) \\ r = t - 0.953/\ln(x) \end{cases}$$

A primeira equação do sistema acima é uma relação empírica proposta em (5), a qual reproduz muito satisfatoriamente os valores experimentais de t .

A interpolação dos pontos de uma isoterma experimental, para efeito do cálculo da DTP, permite que os valores de x, j e r sejam fixos. Esta prática, permite a confecção de uma tabela fixa de valores de x_i, r_i, t_i e A_{ij} , o que reduz drasticamente o número de operações matemáticas a realizar. Se os valores de x_i escolhidos são tais que os valores de r_i são igualmente espaçados, as curvas de DTP obtidas, além de serem totalmente comparáveis, tornam-se mais facilmente interpretáveis.

Neste trabalho, a interpolação da isoterma foi feita através do método de "spline" cúbico (6), o qual consiste em fazer passar N-1 polinômios de terceiro grau pelos N pontos (nós) da curva, sendo condições de contorno: (i) a continuidade da função interpolante e de sua primeira e segunda derivadas nos N-2 nós internos; (ii) o anulamento da segunda derivada nos extremos.

Para a efetivação dos cálculos adotou-se uma tabela fixa de 50 valores de r_i compreendidos entre 1.5 e 30nm, igualmente espaçados de 0.5nm. Os valores de t_i e x_i foram calculados através da resolução do sistema de equações (vi), o qual foi resolvido para cada valor de r_i . A partir desses valores foram calculados os 1653 parâmetros A_{ij} necessários. Todas essas constantes foram armazenadas em mini-discos flexíveis para utilização nos cálculos em computador pessoal.

O programa para cálculo das DTPs executa apenas as tarefas de interpolar a isoterma experimental de modo a obter os valores de V_j e calcular os valores v_j dados por (iv), em ordem decrescente de $j=57$ até $j=1$, utilizando as constantes previamente calculadas.

4. ISOTERMAS CALCULADAS

Para testar a consistência do método, este foi aplicado a isotermas calculadas analiticamente a partir da equação (i), utilizando distribuições modelo de forma retangular e parabólica. Estas distribuições são muito idealizadas, bastante diferentes das encontradas na prática, mas são

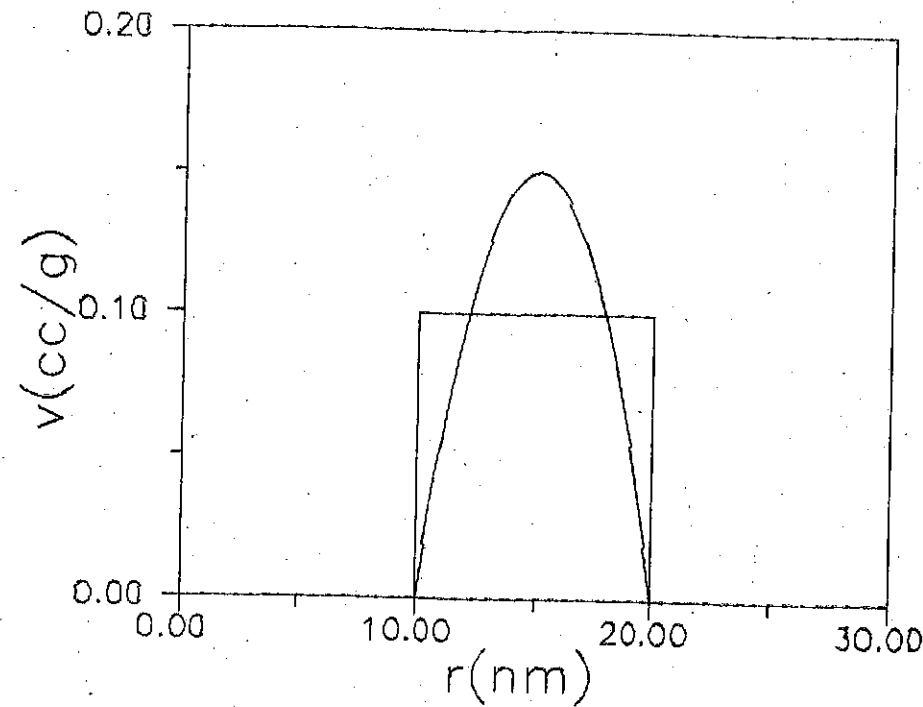


figura 1 - Distribuições parabólica e retangular da largura $\Delta=10\text{nm}$ e poro modal 15nm ($r_0=10\text{nm}$)

um meio adequado de testar métodos de cálculo de DTP. Utilizando-se distribuições de forma marcadamente diferente pode-se verificar se o método de cálculo preserva a forma da distribuição original, e, devido à descontinuidade na derivada destas distribuições pode-se verificar a capacidade do método para reproduzir detalhes.

As distribuições são caracterizadas por sua largura Δ e por seu poro modal $r_0 + \Delta/2$ e estão esquematizadas na figura 1. As distribuições retangulares são descritas por:

$$v(r) = \begin{cases} 1/\Delta, & \text{para } r_0 \leq r \leq r_0 + \Delta \\ 0, & \text{para } r < r_0 \text{ ou } r > r_0 + \Delta \end{cases} \quad (\text{vii})$$

e as parabólicas são descritas por:

$$v(r) = \begin{cases} -(6/\Delta^3)(r-r_0)(r-r_0-\Delta) & \text{para } r_0 \leq r \leq r_0 + \Delta \\ 0, & \text{para } r < r_0 \text{ ou } r > r_0 + \Delta \end{cases} \quad (\text{viii})$$

As isotermas foram calculadas para valores de x entre 0,3 e 0,97 com

incrementos de 0,01. Em cada caso foram calculadas isotermas com o valor de r_0 fixo e igual a 5 nm e com valores da largura Δ iguais a 5, 10, 20 e 30 nm, este último valor de Δ destinado a verificar o efeito de isotermas que não atingem a saturação no cálculo da distribuição. A curva representada pela linha cheia na figura 2 corresponde à isoterma calculada para distribuição parabólica com Δ igual a 10 nm.

5. RESULTADOS

Para exemplificar a interpolação por "splines", na figura 2 são mostradas a isoterma calculada (linha cheia) a isoterma interpolada (linha tracejada) e os pontos utilizados para interpolação. O número de pontos utilizados em todas as interpolações foi similar ao empregado neste exemplo. Cabe ressaltar que na região de saturação se faz necessária a inclusão de mais de dois pontos, de modo a evitar a introdução de fortes oscilações na curva interpolante. O mesmo efeito pôde ser observado quando havia poucos pontos nas regiões de virada da isoterma (regiões com alto valor da derivada segunda), e não na região de grandes variações de volume adsorvido (alto valor da derivada primeira) como se poderia pensar.

As figuras 3 e 4 mostram as distribuições originais (linhas) e os resultados obtidos com a utilização do procedimento proposto (pontos assinalados), para os casos retangulares e parabólico, respectivamente. Como pode se observar, de uma forma ou de outra, as distribuições obtidas reproduzem as distribuições originais. No caso retangular observa-se a introdução de oscilações, devidas ao método de interpolação, e a não reprodução da derivada infinita nas bordas da distribuição. No caso parabólico, para o qual as curvas são bem mais suaves, ocorrem oscilações de intensidade muito menor e um acordo bastante melhor da distribuição calculada com a original. Pode-se notar também um deslocamento para valores menores do raio de toda a distribuição para o caso de Δ igual a 5 nm, deslocamento que também pode ser observado no caso retangular. Este deslocamento deve ser atribuído ao fato de ser o valor do espaçamento entre os raios de poro utilizado comparável com a largura da distribuição. Quanto às distribuições com Δ igual a 30 nm, observa-se uma descontinuidade na região de raios correspondente ao corte da isoterma (omissão da região de maior x) a uma rápida recuperação da forma original da distribuição original para valores de r , sendo o efeito final apenas a omissão de uma parte da distribuição.

Foram calculados os volumes acumulados das distribuições obtidas e estes mostraram acordo melhor que 3% com o volume total de poros, à exceção dos correspondentes às isotermas incompletas.

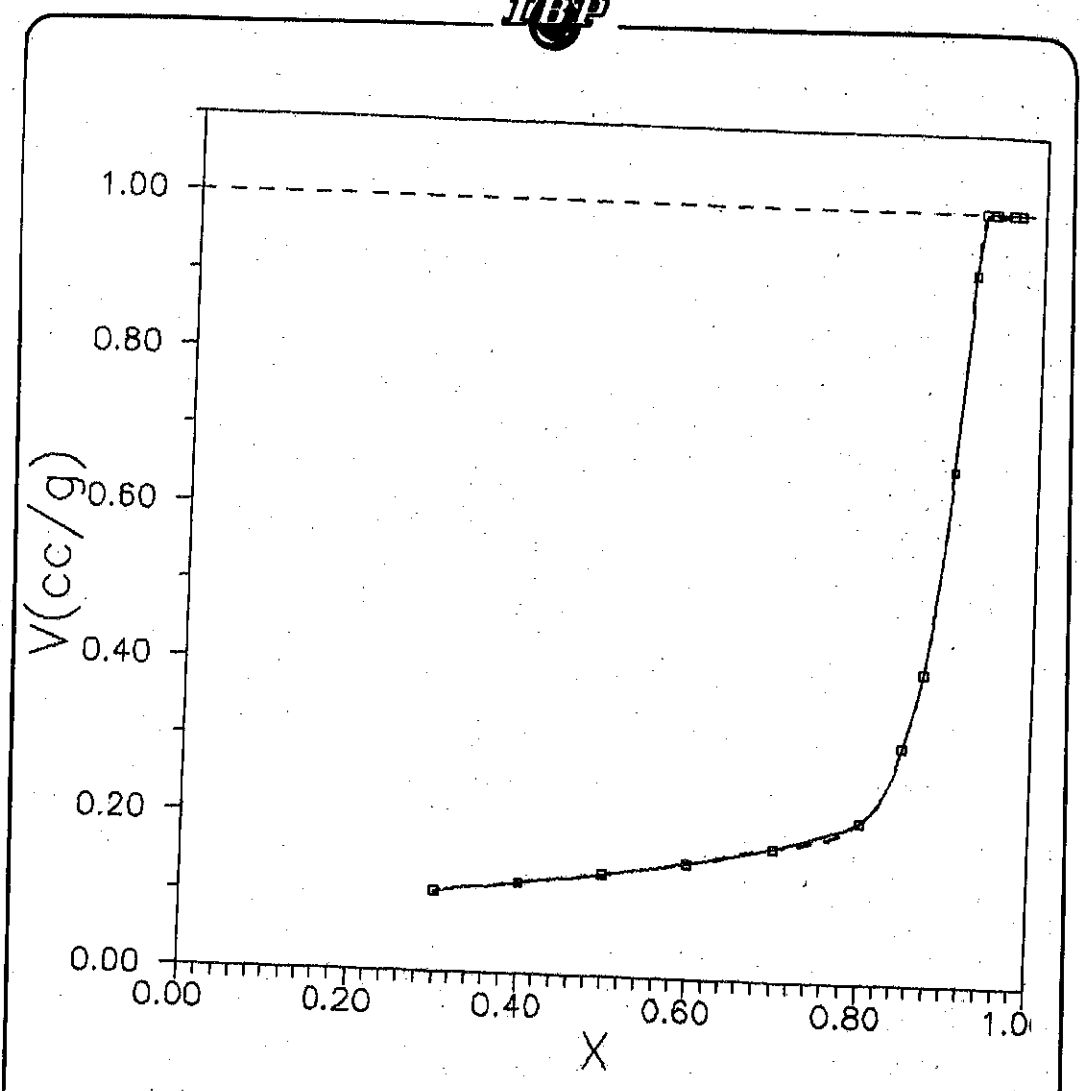


FIGURA 2 - Isothermas calculada (linha cheia), interpolada (linha tracejada e pontos utilizados para interpolação)

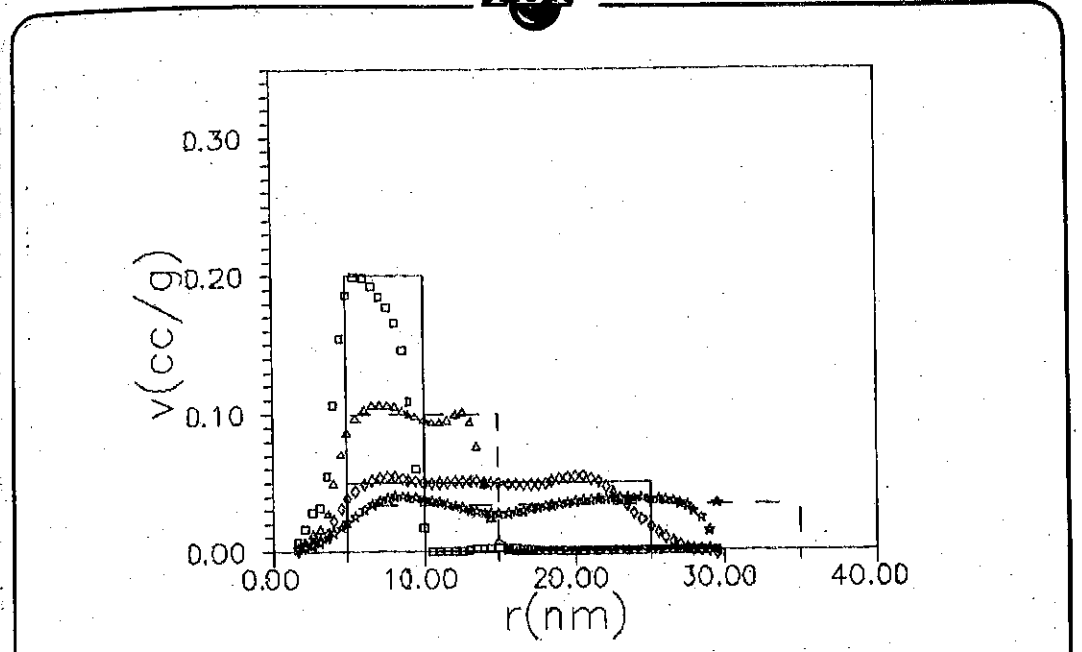


Figura 3 - Distribuições-modelo comparadas com as distribuições calculadas - caso retangular

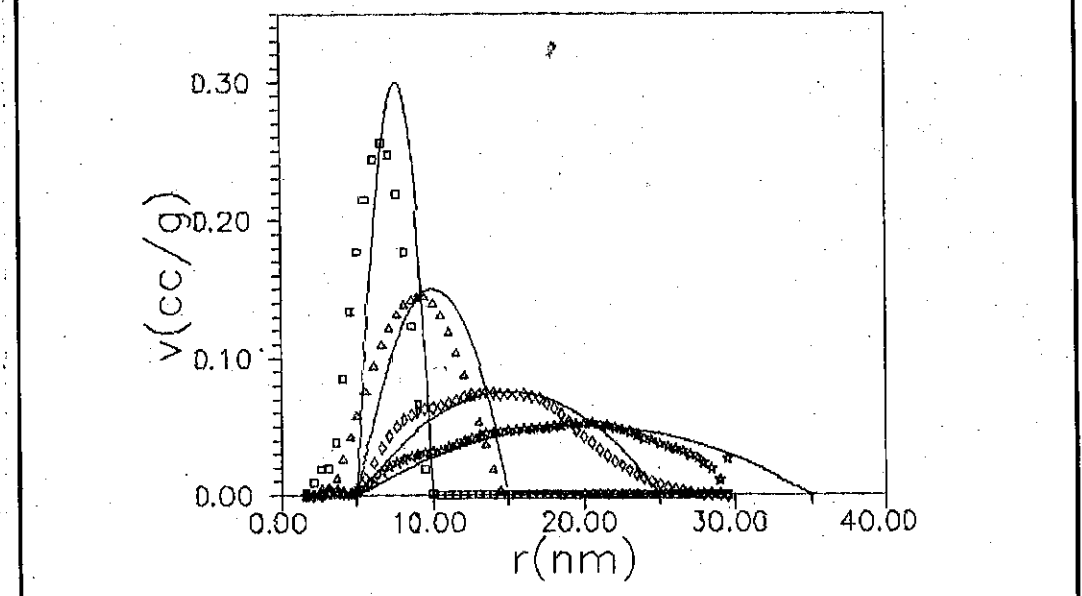


Figura 4 - Distribuições-modelo comparadas com as distribuições calculadas - caso parabólico

6. CONCLUSOES

Foi apresentado um procedimento para a determinação de distribuições de tamanho de poro a partir de isotermas de adsorção de N_2 , procedimento este baseado em um método direto de cálculo e na adoção de interpolação com polinômios tipo "Spline" das isotermas. Outra característica importante do procedimento é a obtenção de distribuições a partir de diferentes isotermas, sempre adotando os mesmos valores de raio de poro. Através da utilização de isotermas-modelo verificou-se que de modo geral o método reproduz de forma bastante razoável as distribuições originais, recuperando a forma, a posição e o volume total de poros das mesmas. Como as DTPs de sólidos porosos reais são em geral mais suaves do que as utilizadas no teste do método, este será ainda mais fiel na determinação de DTPs a partir de isotermas experimentais.

7. GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E VARIÁVEIS UTILIZADOS

ρ - raio de poros

$r(x)$ - raio limite para a condensação capilar

$t(x)$ - espessura de filme de N_2 adsorvido

$V(x)$ - volume de N_2 adsorvido, expresso em líquido

x - pressão relativa de N_2

V_p - volume total de poros

$v(\rho)$ ou $v(r)$ - volume dos poros com raios compreendidos entre ρ (ou r) e $\rho+d\rho$ (ou $r+dr$)

r_i - raios de poros incremental

t_i - espessura de filme de N_2 incremental

v_i - volume de poros com raio compreendido entre r_i e r_{i+1}

V_i - volume adsorvido interpolado

r_0 - raio de poro abaixo do qual $v(r)$ modelo anula-se

A - largura da distribuição modelo

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Pierce, C., "Computation of pore sizes from physical adsorption data" J. Phys. Chem. 57, 159 (1953)
- (2) - Cranston, R.W., Inkley, F.A., "Determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms" in "Advances in Catalysis", vol. 9. Academic Press, New York, 1957
- (3) - Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosimetry" 2^a edição, New York/London, 1982
- (4) - Marcilla-Gomis, A. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F. "A New Working procedure to Calculate Pore Size Distributions". J. Cata. 99, 226 (1986)

- (5) - Broekhoff, J.C.P. e de Boer, J.H., J. Catal. 9, 15 (1967)
- (6) - Tao, B.Y. "Using Splines" - Chem. Eng. (26/10/1987) pag. 109

IMOBILIZAÇÃO DE CARBONÍLOS POLIMETÁLICOS EM SÍLICA FUNCIONALIZADA COM PIPERAZINA. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR INFRAVERMELHO, ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO.

. Osvaldo Lazaro Casagrande Junior¹
 . Dimas R. Vollet²
 . Antonio Eduardo Mauro³

RESUMO

A utilização de catalisadores imobilizados sobre uma superfície sólida vem tendo uma aplicação crescente em processos industriais. No presente trabalho são descritos os processos de imobilização de alguns carbonilos polimetálicos em sílica funcionalizada com piperazina, bem como os resultados obtidos através da utilização de algumas técnicas como: Espectroscopia na região do Infravermelho, Análise Térmica Diferencial (DTA) e Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS), a fim de propor, um modelo que explique a disposição das moléculas dos compostos na matriz sólida.

ABSTRACT

It has been observed in industrial processes an increase in the use of catalysts immobilized on solid surfaces. In this paper are described the immobilization on functionalized silica with piperazine of some polymetallic metal carbonyls. The systems obtained were studied by Infrared Spectroscopy, Differential Thermal Analysis (DTA) and Small Angle X-ray Scattering (SAXS), in order to clarify the way of bonding of the compounds in the solid matrix and to get informations concerning to the solid surface.

1. INTRODUÇÃO

As primeiras tentativas relacionadas à imobilização de compostos de metais de transição em polímeros orgânicos ou suportes inorgânicos reportam-se à década de 1960; contudo, foi somente na década de 1970, que houve um rápido desenvolvimento desta nova técnica. Foram propostos vários métodos para a preparação de catalisadores contendo compostos suportados, bem como surgiram alguns termos para designar o processo: heterogenização de complexos homogêneos, ancoragem, fixação e imobilização.

De início as experiências envolveram compostos com reconhecida atividade catalítica na fase homogênea. Posteriormente os trabalhos também se direcionaram para a preparação de catalisadores suportados, que não apre-

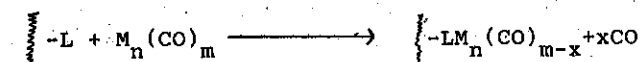
1. Aluno de Pós-Graduação do Instituto de Química de Araraquara-UNESP
2. Professor Assistente Doutor do Instituto de Química de Araraquara-UNESP
3. Professor Adjunto do Instituto de Química de Araraquara-UNESP

sentam análogos cataliticamente ativos em fase homogênea.

Os catalisadores contendo compostos suportados são adequados para a pesquisa fundamental pelo fato de apresentarem uma composição superficial mais homogênea, e conseqüentemente a aplicação de técnicas físicas para caracterizá-los é mais informativa. É importante ressaltar que o catalisador híbrido, uma das terminologias atualmente empregadas, engloba as principais vantagens tanto da catálise homogênea como heterogênea(1), a saber: alta seletividade, condições amenas de operação, fácil separação do meio reacional e especificidade.

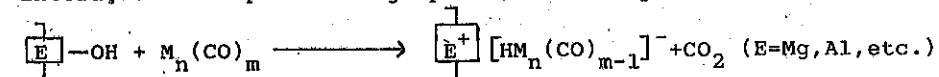
Em se tratando de carbonilmetais, os processos (2) mais comumente utilizados para imobilizá-los sobre a superfície de um suporte são os seguintes:

- deslocamento de um ou mais grupos CO da esfera de coordenação do metal (M) por um grupo funcional do suporte, ou por um ligante L presente na superfície do suporte modificado, isto é:



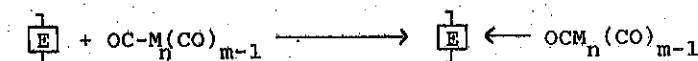
onde x depende do número de átomos doadores (geralmente N, S ou P) do ligante (L) que podem se coordenar ao centro metálico. Assim quando se imobiliza $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ em poliestireno funcionalizado com fosfina (3) resultam como produtos o $[\text{---PPh}_2]_3\text{---}[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}]$ e $[\text{---PPh}_2]_3\text{---}[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_9]$.

- interação do complexo com grupo OH, de um suporte óxido, ou seja:



Por exemplo, quando o $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ é imobilizado em MgO contendo grupos hidroxila, ---Mg---OH , resulta(4) um cluster aniônico suportado, o $\text{---Mg}^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-\text{---}$.

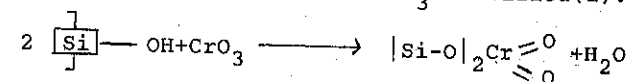
- interação de complexos com centros ácidos de Lewis:



onde E pode ser um átomo de Alumínio, ocorrendo então a ligação do CO ao Al através do átomo de oxigênio, o que é facilmente comprovado por espectroscopia no infravermelho.

Levando-se em consideração estes métodos, entre outros, de preparação de catalisadores imobilizados em suportes, vários processos industriais foram desenvolvidos e começam a ter larga aplicação tecnológica. Assim pode ser citado a polimerização do etileno em escala industrial onde

se emprega um catalisador de óxido de crômio (Phillips Petroleum Catalyst) A primeira etapa para a formação dos centros ativos da espécie catalítica envolve a imobilização do CrO_3 em sílica(1).



É interessante ressaltar, as tentativas efetuadas para se preparar um catalisador industrial heterogêneo para a hidroformilação de olefinas, pela imobilização de compostos de cobalto e ródio que são cataliticamente ativos em solução. Os resultados são promissores, mas ao nosso conhecimento estes sistemas ainda não foram aplicados no setor industrial.

A origem da catálise deve estar associada intrinsecamente com as propriedades físicas e químicas dos sítios ativos e com suas mudanças dinâmicas durante o processo catalítico; sendo várias as técnicas empregadas(5) na elucidação das mesmas. Neste trabalho foram preparados alguns derivados heterometálicos como o $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ e estes juntamente com o $[\text{W}(\text{CO})_6]$ foram imobilizados em sílica funcionalizada com piperazina. Os sistemas obtidos foram caracterizados mediante as técnicas de Espectroscopia de Absorção no I.V., Análise Térmica Diferencial e Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2]$ (6) e $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ (7) foram preparados como descrito na literatura.

Os solventes utilizados - diclorometano, p-xileno e acetona - foram purificados segundo métodos específicos de tratamento e mantidos com peneira molecular.

2.1. Síntese

2.1.1. - Funcionalização da sílica com piperazina.

A funcionalização (8) da sílica com piperazina foi feita a partir de um refluxo do composto 3-cloropropiltrimetoxisilano com sílica gel em xileno seco, com posterior adição da piperazina.

2.1.2. - Imobilização do $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2]$ em sílica funcionalizada com piperazina.

Em um frasco Schlenk, sob N_2 , contendo uma solução (30,0ml) em diclorometano de 0,25g (0,357 mmoles) de $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2]$, foi adicionado 0,5g de sílica funcionalizada com piperazina. Deixou-se a mistura em agitação por 1 1/2 horas. O composto resultante, de coloração laranja, foi lavado várias vezes com diclorometano à quente e seco sob vácuo.

2.1.3. - Imobilização de $[\text{W}(\text{CO})_6]$ em sílica funcionalizada com piperazina.

Em um balão de refluxo, tipo Schlenk, adicionou-se sob N_2 , 0,11g (0,32 mmoles) de $[\text{W}(\text{CO})_6]$ juntamente com 0,5g de sílica funcionalizada com piperazina, em 15,0 ml de xileno. Deixou-se em refluxo por 1 hora; o composto resultante, de cor amarela, foi lavado com xileno e acetona à quente, e seco sob vácuo.

2.1.4. - Imobilização do $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ em sílica funcionalizada com piperazina.

Uma solução acetônica (40,0 ml) contendo 0,10g (0,325 mmoles) do $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ foi adicionada a um frasco Schlenk, sob N_2 , juntamente com 1,0g de sílica funcionalizada com piperazina. Deixou-se a solução em agitação por 1 1/2 horas. O composto, de cor amarela, foi lavado várias vezes com acetona à quente, e seco sob vácuo.

2.2. - Análise

Procedeu-se a uma análise de nitrogênio e metal (Hg, Fe) da sílica funcionalizada contendo os carbonilos metálicos imobilizados, cujos resultados estão inseridos na tabela 1.

TABELA 1 - Resultados de análises de nitrogênio e de metal.

COMPOSTO	Antes da Imobilização		Após a Imobilização	
	%		%	
	N	M	N	M
Sílica-Piperazina (SPz)	1,82	-	-	-
$[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2]$ - SPz	1,82	-	1,84	2,04 ^Δ
$[\text{W}(\text{CO})_6]$ - SPz	1,82	-	1,65	-
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ - SPz	1,82	-	1,12	0,83*

Δ = Hg; M^* = Fe

2.3. - Espectros na região do Infravermelho

Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Specord 75IR usando a técnica de pastilha, não sendo nestes casos necessário a utilização de qualquer tipo de suporte (KBr, CsI, etc.).

2.4. - Análise Térmica Diferencial

Os resultados por DTA foram obtidos utilizando um modelo RB acoplado ao registrador X-T, modelo RB - 102 ECB. As análises foram feitas tomando-se 0,2g dos compostos, e diluindo-se em cerca de 50% com α -alumina. Empregou-se uma velocidade de aquecimento de 12,5°C/min.

2.5. - Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas usando radiação K_{α} Cu, colimação de Kratky, que dá origem a um perfil vertical de feixe "linear e infinito" (9), detector de radiação sensível à posição e sistema multicanal de registro de dados. Os dados foram analisados usando as leis de Guinier e Porod(10).

A lei de Guinier estabelece que a intensidade de SAXS, J(h), para um sistema diluído de partículas idênticas (ou poros) tem a mesma forma.

$J(h)_{h \rightarrow 0} = J(0) \exp(-RG^2 h^2/3)$ (2.5.1.), onde RG é o raio de giro da partícula e $h = 4\pi \text{sen}(\epsilon/2)\lambda$, onde ϵ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação.

A lei de Porod, válida para um sistema de poros, numa matriz homogênea com interface entre as faces com contorno bem definido, estabelecendo que:

$\lim_{h \rightarrow \infty} J(h) h^3 = Kp$ (2.5.2.), onde Kp é a constante de Porod, proporcional à superfície de interface do sistema. Se a interface tem um contorno difuso, à qual se ajusta a um modelo de gradiente linear com espessura E(11), a lei de Porod torna-se:

$\lim_{h \rightarrow \infty} J(h) h^3 = Kp \exp(-E^2 h^2/6)$ (2.5.3.)

A superfície de interface por unidade de volume de amostra (S/V) é dada por:

$(\frac{S}{V}) = \frac{4}{\bar{l}} \phi(1-\phi)$ (2.5.4.), onde ϕ é a fração de volume de poros (porosidade) e \bar{l} a distância de inhomogeneidade de Porod definida por:

$\bar{l} = \frac{Q}{Kp}$ (2.5.5.), onde $Q = \int_0^{\infty} h J(h) dh$ é a intensidade integrada no espaço de h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A imobilização dos complexos sobre a sílica funcionalizada com piperazina é evidenciada pela coloração, laranja na imobilização do complexo $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)]$ e amarela na imobilização do $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ e $[W(CO)_6]$, que a mesma adquire, já que antes da reação ela era branca.

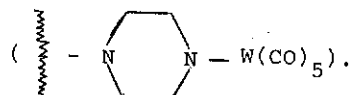
A análise de (N e Hg) dos complexos polimetálicos imobilizados sobre a sílica funcionalizada indicam uma relação de moléculas de piperazina para cada complexo de 6:1 no caso do $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)]$ e de 3:1 para $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$. Na espécie resultante da interação do $[W(CO)_6]$ com a sílica funcionalizada, a análise de nitrogênio mostra uma relação de 2:1

As estabilidades térmicas destes complexos imobilizados em sílica funcionalizada, determinadas por DTA e pelo monitoramento feito pela espectroscopia de absorção no I.V. na região dos estiramentos νCO , mostram que a faixa de estabilidade não ultrapassa a 150°C, para os compostos $[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$ - SPz e $[W(CO)_5]$ -SPz, e 160°C para o $[WCl(CO)_3(bipy)HgCl]$ -SPz, havendo portanto a partir destas temperaturas o início de decomposição.

Os espectros na região do I.V. dos compostos polimetálicos (W-Hg; Fe-Hg) (fig.1) imobilizados sobre a sílica funcionalizada, mostram que o número de bandas na região de νCO comparado ao observado naqueles dos complexos antes da imobilização, permanece o mesmo, indicando desta maneira que a simetria ao redor do centro metálico (W;Fe) permanece inalterada. Este fato constitui-se numa forte evidência de que a imobilização de ambos os complexos ocorre pelo átomo de mercúrio, que sob o ponto de vista de coordenação se encontra insaturado. Em trabalhos anteriores mostramos inclusive que os compostos $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)]$ (12) e $[Fe(CO)_4(HgSCN)_2]$ (13) reagem com bases de Lewis, com a consequente coordenação destas aos átomos de mercúrio.

O espectro na região do I.V. da espécie resultante da interação do hexacarbonil tungstênio com a sílica funcionalizada (fig.1) mostra o aparecimento de três bandas, indicando desta forma uma mudança de simetria, já que o complexo $[W(CO)_6]$ é octaédrico, e apresenta apenas uma banda na região de νCO . Muito provavelmente houve a liberação de um grupo CO da esfera

de coordenação do tungstênio, resultando numa espécie $[W(CO)_5]$, a qual se liga à sílica funcionalizada com piperazina através do átomo de nitrogênio.



Observando-se as frequências médias de estiramento $\nu_{CO}(\bar{\nu}_{CO})$ dos complexos bimetalicos antes e depois da imobilização sobre a sílica funcionalizada, nota-se que houve um decréscimo de frequência de estiramento ν_{CO} (Tabela 2). Este fato resulta da transferência de uma certa densidade eletrônica do ligante (piperazina), através do átomo de mercúrio no caso dos complexos bimetalicos (W-Hg; Fe-Hg), para o outro centro metálico (W, Fe), que por sua vez distribui esta densidade eletrônica para os grupos CO, enfraquecendo desta maneira a ligação C=O.

Os resultados obtidos pelas medidas de SAXS mostram que a lei de Guinier (equação 2.5.1.) é observada na região de pequenos valores de h para todas as amostras estudadas. Isto significa que as fases tem distribuição estreita de tamanho. Devido à alta compactação das fases ($\phi \sim 50\%$) nestes sistemas, os valores de RG calculados (Tabela 3) fornecem apenas uma indicação do tamanho dessas fases, e rigorosamente não podem ser tomados como uma medida particular de qualquer delas. Em geral RG tem peso maior da fase que ocupa a menor fração de volume de amostra. Uma esfera com RG = 30 Å tem diâmetro D ~ 78 Å.

A figura 2 mostra a análise da lei de Porod para as amostras estudadas. Os parâmetros estruturais correspondentes estão na tabela 3. A superfície funcionalizada com piperazina parece apresentar um contorno difuso com espessura de cerca de 7,5 Å. Esta espessura está em razoável concordância com o modelo de uma monocamada de piperazina recobrendo a superfície original da sílica. Com a imobilização dos complexos sobre a piperazina há uma mudança qualitativa na região de Porod. Aparentemente o contorno difuso desaparece, ou fica mascarado, pela imobilização dos complexos. Isto parece conferir ao sistema um contorno de interface aparentemente mais nítido.

Os valores de (S/V) da tabela 3 foram avaliados adotando-se um valor para $\phi = 50\%$, com base em dados de picnometria de mercúrio em amostras análogas (14). Um erro de $\pm 20\%$ em ϕ acarreta somente um erro de $\pm 4\%$ no valor de (S/V) pela forma como ϕ aparece na equação (2.5.5.). (S/V) diminui com a imobilização dos complexos em relação à amostra original, com o consequente aumento de \bar{l} , o qual tem maior peso da fase que ocupa a mesma

TABELA 2 - Frequência de estiramento CO (ν_{CO}) e frequência média de estiramento CO ($\bar{\nu}_{CO}$) dos complexos antes e depois da imobilização.

COMPOSTOS	$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{CO}(\text{cm}^{-1})$
$[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)_2]$	2045(vw); 1980(s); 1886(s)	1970
$[W(CO)_6]$	1960(s)	1960
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2]$	2081(m); 2002(s)	2041
$[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)_2] - SPz$	1965(vw); 1921(s); 1821(s)	1902
$[W(CO)_5] - SPz$	2060(w); 1960(sh); 1906(vs)	1975
$[Fe(CO)_4(HgCl)_2] - SPz$	2033(m); 1960(m)	1996

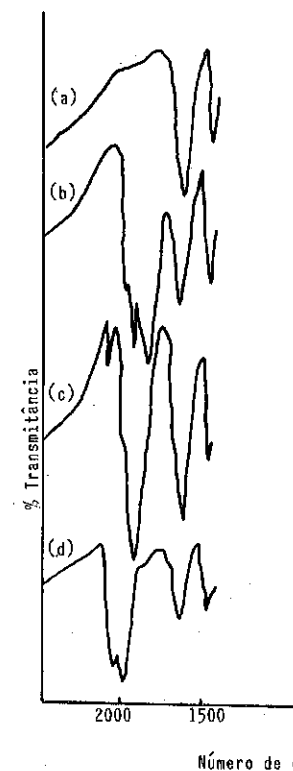


FIGURA 1 - Espectros de Absorção no I.V. entre 2300 e 1400 cm^{-1} .

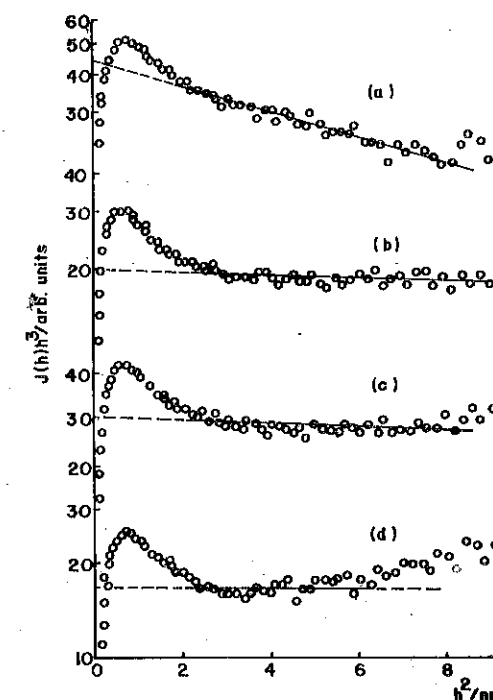


FIGURA 2 - Análise da lei de Porod para os sistemas estudados.

- (a) SPz ; (b) $[WCl(CO)_3(bipy)(HgCl)_2] - SPz$
 (c) $[W(CO)_5] - SPz$; (d) $[Fe(CO)_4(HgCl)_2] - SPz$

fração de volume da amostra. Este resultado é compatível com a diminuição do tamanho dos poros pela imobilização dos complexos na superfície interna daqueles.

As distâncias médias entre as moléculas do complexo lij (Tabela 3) foram avaliadas a partir da quantidade fixada em moles/g de sílica funcionalizada, e dos dados de superfície específica em m^2/g , supondo-se uma monocamada do complexo num modelo de empacotamento planar hexagonal.

TABELA 3 - Parâmetros Estruturais por SAXS

COMPOSTOS	RG/Å	l/Å	E/Å	(S/V) _A ² -1	(S/m) _{m²/g*}	lij/Å
SPz	30,1	29,8	7,4	0,0335	298	9,4
WCl(CO) ₃ (bipy)HgCl -SPz	32,7	40,7	2,3	0,0246	218	19,5
W(CO) ₅ -SPz	32,4	38,5	2,6	0,0260	231	-
Fe(CO) ₄ (HgCl) ₂ -SPz	30,0	38,0	-	0,0263	234	16,5

* (S/m) = (S/V)10⁴/dA, dA = densidade aparente da amostra em g cm⁻³ avaliada para $\phi = 50\%$ com $d_{SiO_2} = 2,25 \text{ g.cm}^{-3}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRONAQ e CNPq pelos auxílios concedidos.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) YERMAKOV, Yu.I. et alii; Catalysis by Supported, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. 552 p.
- (2) ERMAKOV, Yu.I. et alii; Clusters in Heterogeneous Catalysis. Soviet J. of Coordination Chemistry, URSS, **10**: 485-494, 1984.
- (3) BILHOV, J.L. et alii; Phosphine-Substituted Rhodium Cluster Carbonyls in The Homogeneous and Supported Phases - Characterization and Catalytic Activity, J. Mol. Catal., **8**: 411-429, 1980.
- (4) HUGUES, F. et alii; Catalysis by Supported Iron Clusters: Unusual Selectivities in Fischer - Tropsch Synthesis and in Olefin Homologation. Consideration on The Mechanism of Fischer-Tropsch Synthesis, Nouv.J.Chim., **5**: 207-210, 1981.
- (5) IWASAWA, Y.; Chemical Desing Surfaces for Actives Solid Catalysts. Advanced in Catalysis, London, **35**: 187-264, 1987.

(6) EDGAR, K. et alii; Chemistry of Polynuclear Compounds-Part XI. J. Chem.Soc.(A), **11**: 2851-2855, 1968.

(7) HOCK, H. & Stuhlmann, H.; Uber die Ernwerkung von Queckselbersalzen auf Eisenpentacarbonyl (II.Metteil). Chem.Ber, **61**: 431-437, 1929.

(8) HARTLEY, F.R. and VEZEY, P.N.; Supported Transition Metal Complexes as Catalysts, Advanced in Organometallic Chemistry, London, **15**: 189-234, 1977.

(9) LUZZATI, V.; Interpretation des Mesures Absolues de Diffusion Centrale des Rayons-X en Collimation. Ponctuelle ou Lineaire. Acta Cryst, **13**: 939-945, 1960.

(10) POROD, G.; General Theory, in: "Small Angle X-Ray Scattering", London, Academic Press, part II-2, 1982. 515 p.

(11) STEIN, R.S. et alii; The Determination of Diffuse-Bondary Thicknesses of Polymers by Small Angle X-ray Scattering. J.Applied Cryst, **13**: 34-45, 1980.

(12) MAURO, A.E. et alii; Interaction of a Bimetallic (W-Hg) Carbonyl with Thioureas and Immobilization in Functionalized Sílica. In: XXVI INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY, Porto, Portugal, 1988, B-137.

(13) MAURO, A.E. et alii; Synthesis and Solid-State Structural Characterization of Bis (thiocyanate mercury) Tetracarbonyliron, Polyhedron, **6**: 1273-1277, 1987.

(14) VOLLET, D.R. et alii; Small-Angle X-Ray Scattering Study of Structural Changes in Sílica Gel Modified with Organofunctional Groups, Colloids and Surfaces, em impressão.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FASES DO
CATALISADOR DE $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$

. Albert Hartmann ¹
. Antonio Souza de Araújo ²

RESUMO

A fase desordenada de $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ foi preparada pelo método de coprecipitação, a pH constante, a partir de solução aquosa de sais de bismuto, molibdênio e ferro e, após tratamento térmico, um rearranjo da estrutura leva à formação da fase ordenada. Os produtos obtidos são de cores diferentes, microcristalinos e apresentam estrutura da "scheelita" ABO_4 , com átomos de Mo e Fe distribuídos em sítios tetraédricos. O grau de cristalinidade das amostras foi estudado por difração de raios-X; as transições de fase por DSC, e através de espectroscopia no infravermelho, foram estudadas as coordenações tetraédricas dos grupos MoO_4 nas duas fases obtidas.

ABSTRACT

Disordered phase of $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ was prepared by the coprecipitation method, at constant pH, starting from aqueous solutions of bismuth, molybdenum and iron salts, and after thermal treatment, a rearrangement of the structure gives rise to an ordered phase. The products obtained have different colours, are microcrystalline and exhibit the structure of scheelita, ABO_4 type, with a distribution of Mo and Fe atoms on the tetrahedral sites. The crystallinity of the samples was studied by X-ray diffraction; the phase transition was determined by DSC and MoO_4 groups tetrahedrally coordinated in both phases were studied by infrared spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos compostos têm sido usados em grande escala como catalisadores de reações de oxidação seletiva de hidrocarbonetos a aldeídos insaturados, ácidos, anidridos de ácidos, etc. Para que a reação desejada ocorra, estes catalisadores devem desempenhar uma série de funções (1), tais como: suprir oxigênio ao reagente em quantidade suficiente para a formação do produto, sem no entanto, permitir a oxidação total; dispor de sítios ativos apropriados para adsorver os reagentes e serem capazes de transferir elétrons entre si e os reagentes. Os catalisadores de oxidação parcial normalmente utilizados na indústria são óxidos complexos

¹ Químico Bacharel, Pesquisador e Gerente de P. A. Catalise do CEPED.

² Químico Bacharel, M.Sc, Pesquisador do CEPED.

que são convertidos em soluções sólidas, ou permanecem multifásicos (2). Uma característica importante destes catalisadores, é que são específicos para determinada reação.

Sistemas contendo óxidos do tipo $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ exibem comportamentos catalíticos totalmente diferentes (3,4). Molibdato de bismuto é conhecido por ter alta atividade e seletividade na oxidação de olefinas, enquanto molibdato de ferro é catalisador comercial para a produção de aldeídos a partir de álcoois.

As primeiras publicações sobre a síntese de compostos de molibdatos de ferro e bismuto e suas propriedades catalíticas (5-7) lançaram dúvidas sobre a existência de um composto puro, ou seja, os compostos em questão, poderiam ser uma mistura heterogênea de óxidos consistindo de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e óxidos de bismuto com ferro (BiFeO_3 ou $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

Batistat alii (8) já haviam investigado o efeito do Fe no catalisador de molibdato de bismuto sobre uma faixa de composições que iam do $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ até o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, e obtiveram difratogramas de raios-X complexos que foram resolvidos assumindo a existência de um novo composto, por eles chamado de composto "X". O molibdato de ferro e bismuto puro, $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ ou $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$, foi preparado pela primeira vez, conforme alegado por Jeitschko e Sleight (9), e sua estrutura, monoclinica, relacionada à "scheelita", com cátions trivalentes em sítios tetraédricos foi estabelecida.

Neste trabalho, foi estudada a síntese e caracterização das fases ordenada e desordenada do $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Os catalisadores de $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ foram preparados usando o método de coprecipitação. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Massas de reagentes para uma relação atômica Bi/Fe/Mo de 3:1:2 foram calculadas estequiometricamente. Inicialmente, o subnitrato de bismuto, $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MERCK), foi dissolvido em pequena quantidade de ácido nítrico concentrado (MERCK), e a esta solução foi adicionada uma solução aquosa de nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel de Haen). Uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foi preparada e mantida sob agitação. O pH desta solução foi ajustado para 6, sendo, em segui-

da, adicionada a solução de (Bi + Fe), gota-a-gota, através de uma bureta, mantendo-se o pH constante com 6 com adição de NH_4OH diluído de outra bureta. O precipitado obtido foi envelhecido por 16 horas, a 80°C , filtrado, lavado e seco em estufa a 110°C por 24 horas. O material foi dividido em duas porções: uma foi calcinada a 320°C durante 5 horas, e a outra a 600°C por 10 horas. As calcinações foram realizadas sob fluxo de oxigênio puro.

2.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As áreas superficiais das amostras obtidas foram determinadas pelo método de BET, usando um Accusorb 2100 da Micromeritics, e N_2 como adsorbato.

A análise por difração de raios-X foi realizada para identificação da fase cristalina do molibdato de ferro e bismuto, através do método do pó, usando radiações de $\text{CuK}\alpha$, em difratômetro DIANO modelo XRD 8000. Os valores das distâncias interplanares e das intensidades relativas foram comparados com dados da literatura (9,10).

Para estudar a temperatura em que ocorre transição da fase desordenada para a ordenada, bem como a energia envolvida no processo, a amostra foi analisada por um calorímetro diferencial de varredura - DSC (Differential Scanning Calorimetry), nas seguintes condições: taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de 30 a 600°C . O equipamento utilizado foi um analisador térmico Du Pont modelo 9900.

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada para caracterizar as estruturas desordenada e ordenada das amostras. Os espectros foram obtidos na faixa de 1000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro de infravermelho com transformadas de Fourier - FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) NICOLET modelo 5 SXC, sendo usada a técnica de pastilhas de KBr.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Basicamente dois métodos são propostos para a preparação do composto em evidência (7,9). O método utilizado neste trabalho foi a co-precipitação dos sais de Bi, Fe e Mo. O sal de bismuto utilizado foi o subnitrato de bismuto, $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em lugar do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pelo fato de

primeiro já possuir uma ligação Bi-O como ponto de partida.

O pH da solução foi mantido em 6 durante a adição. Em pH ácido, espécies polinucleares de $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$ são estáveis, e.g., $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, enquanto que a unidade de interesse, o MoO_4^{2-} , tem sua estabilidade favorecida em pH básico (11). Simultaneamente, em $\text{pH} > 2$ ocorre a precipitação do Fe^{3+} sob forma de espécies mais condensadas ou géis coloidais (11). Entretanto, ao se elevar muito o pH, ocorre uma dissolução dos óxidos hidratados complexos de molibdênio, havendo-se, portanto, de estabelecer um ponto de convergência intermediário.

A etapa de envelhecimento foi introduzida no método, para que a incorporação do Fe na estrutura se realizasse. Apesar de a precipitação dos íons ocorrer simultaneamente em $\text{pH} = 6$, supõe-se que a cinética de formação do $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e da incorporação do Fe possam ser diferentes, como se pode inferir da preparação proposta por Lojaco et alii (7).

A calcinação do óxido hidratado obtido, foi feita em duas condições: na primeira, levou-se o composto a 320°C durante 5 h em atmosfera oxidante (O_2). Conforme Sleight e Jeitschko (10), ocorre a saída de água e há a formação da fase desordenada do $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$. Sobre esta amostra foi feita uma análise de DSC e observou-se um pico exotérmico em 434°C , de $\Delta H = 14,2\text{ Cal/g}$. O entalpograma obtido é mostrado na figura 1. No mesmo artigo (10) cita-se a temperatura de 500°C para a transição de fase, enquanto que para (7) este fenômeno ocorre a 450°C , o que vem a confirmar o valor obtido por nós. A segunda amostra foi obtida após calcinação do óxido hidratado a 600°C por 10 h em atmosfera oxidante.

As amostras obtidas são de cores diferentes, sendo a desordenada marron claro, e a ordenada amarelo escuro, o que leva a se concluir que houve sinterização e crescimento dos cristais durante a calcinação, conforme sugerido por outros autores (10); a cor encontrada para a fase ordenada é amarelo esverdeado. Esta suposição foi confirmada pelas medidas de superfície total (BET), cujos valores são dados na tabela I.

TABELA I - Valores de superfície total das fases do $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4(\text{MoO}_4)_2)$.

CATALISADOR	FASE	SUP. ESP. TOTAL
$\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$	desordenada	$53\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
	ordenada	$6\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

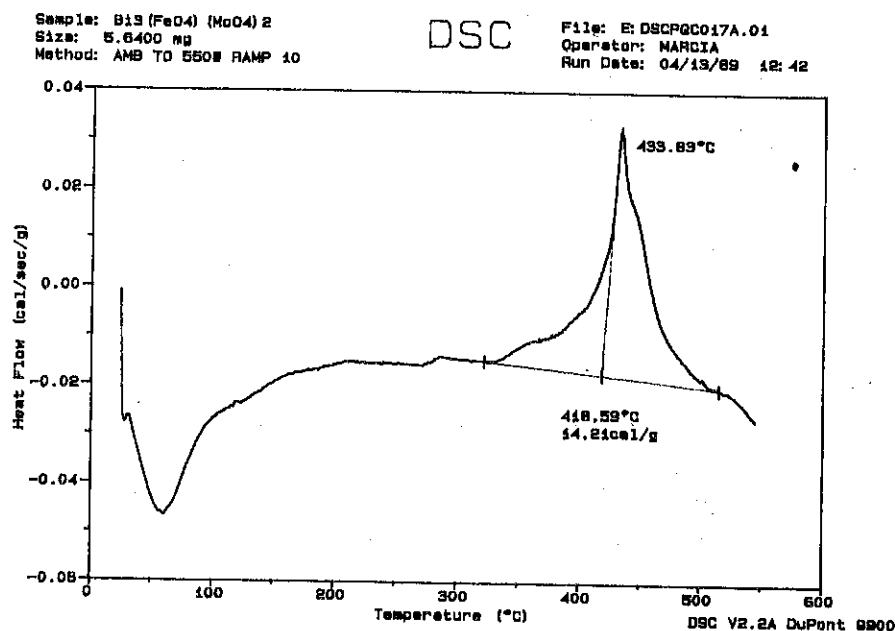


FIGURA 1 - Entalpograma do Molibdato de ferro e bismuto.

3.2 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Através de espectroscopia no infravermelho, foi verificado o aparecimento de bandas na região de 700-900 cm^{-1} , devido à ligação Mo—O do tetraédro MoO_4 , e ligações curtas do tipo Mo=O, e em regiões abaixo de 600 cm^{-1} , devido ao movimento de espécies $(\text{O}=\text{O})^{2-}$ adsorvidas no sólido (12). Os espectros de infravermelho são mostrados na figura 2. O aparecimento de uma estrutura fina no espectro da fase ordenada (fig. 2.B) é devido ao rearranjo do tetraédro na geometria monoclinica do cristal.

Na forma ordenada, todos os grupos MoO_4 são equivalentes entre si. Entretanto, estes grupos no $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ desordenado não terão essa equivalência, e, as frequências do espectro infravermelho serão menos definidas (10).

No espectro da forma desordenada (fig. 2.A), foi observado o aparecimento de bandas largas, enquanto que as frequências do espectro da forma

ordenada (fig. 2.B) são mais bem definidas, indicando que quando ocorre a transição de fase da desordenada para a ordenada, há um aumento na simetria dos tetraédros MoO_4 .

Os espectros obtidos confirmam os dados da literatura (10, 11).

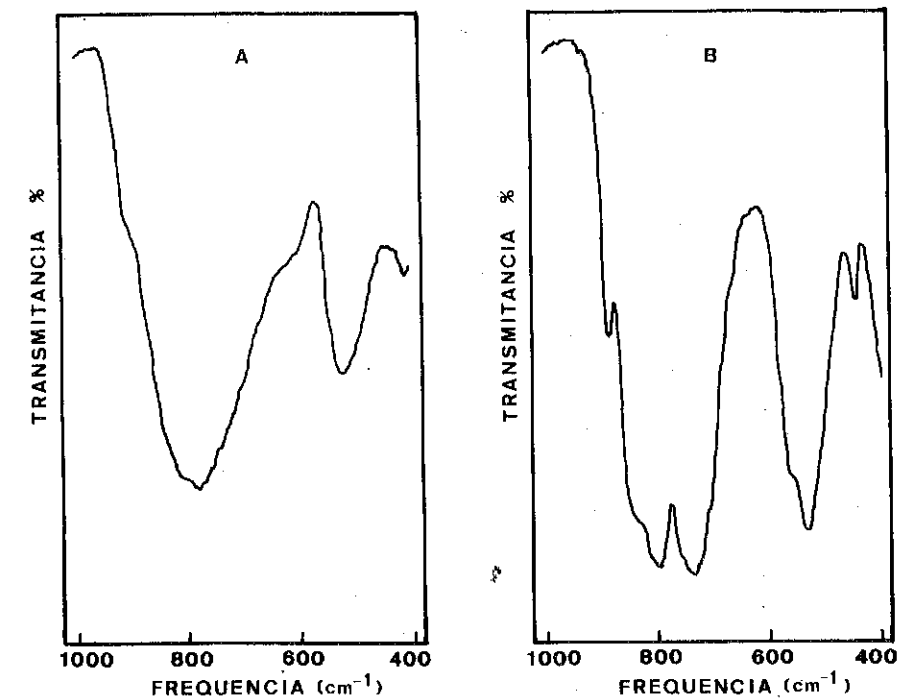


FIGURA 2 - Espectros de infravermelho: (A) da fase desordenada; e (B) da fase ordenada do molibdato de ferro e bismuto.

3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O resultado encontrado por difratometria de raios-X para a fase ordenada do composto indica uma concordância com os espaçamentos reticulares encontrados na literatura para um composto de estrutura de scheelita (7,9,10), enquanto que a fase desordenada obtida é amorfa aos raios-X. O difratograma de raios-X obtido é mostrado na figura 3. Os valores encontrados para as distâncias interplanares (d_{OBS}), e intensidades relativas (I/I_0) são dados na tabela II, os quais foram comparados com os dados da literatura (7). Uma pequena impureza, provavelmente $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, foi detectada no difratograma.

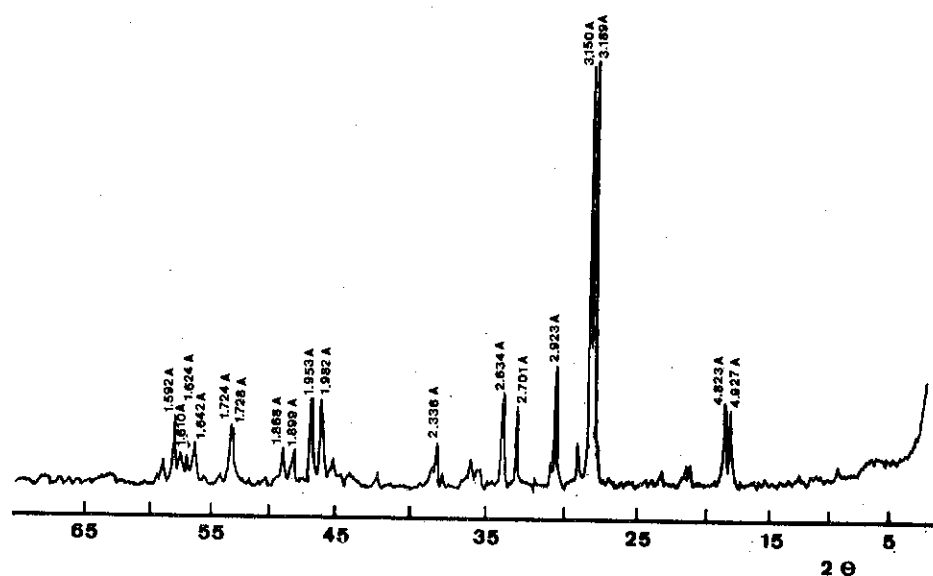
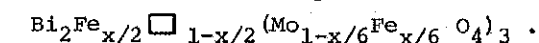


FIGURA 3 - Difratoograma de raios-X para $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$.

TABELA II - Dados relativos ao difratoograma de raios-X para a fase ordenada do molibdato de ferro e bismuto.

EXPERIMENTAL		LITERATURA (7)	
d_{OBS} (Å)	I/I ₀	d_{OBS} (Å)	I/I ₀
4,927	20	4,920	20
4,823	24	4,810	23
3,189	100	3,190	100
3,150	91	3,150	98
2,923	32	2,924	30
2,701	22	2,701	20
2,634	23	2,632	23
2,336	13	2,335	12
1,982	22	1,982	17
1,953	21	1,952	11
1,899	12	1,901	8
1,868	13	1,867	8
1,728	16	1,732	12
1,724	13	1,725	10
1,642	13	1,647	12
1,624	9	1,625	7
1,610	12	1,609	10
1,592	16	1,592	12

Estruturas do tipo da scheelita têm uma fórmula ideal ABO_4 , e existem para vários molibdatos e tungstatos de cátions divalentes. A substituição dos cátions divalentes por íons trivalentes resulta em estruturas derivadas da scheelita e representadas por $\text{Bi}_2\text{Bi}_3\text{□}_{1/3}\text{MoO}_4$ (13), onde □ representa uma vacância catiônica. O arranjo ordenado das vacâncias dá origem a superestruturas, e.g., $\text{Bi}_{2/3}\text{□}_{1/3}\text{MoO}_4$ (α-molibdato de bismuto). A adição de Fe causa o preenchimento das vacâncias na fase α- $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, e isto resulta na estabilização da estrutura. A substituição proposta pode ser representada por:



Quando $x=2$, todas as vacâncias estão preenchidas, e o composto se torna o $\text{Bi}_2\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$, e para $x=0$, obtém-se o α- $\text{Bi}_2\text{□}(\text{MoO}_4)_3$. Um íon Fe^{3+} (raio iônico = 0,64Å) portanto, substitui isomorficamente, um íon de Mo^{6+} (raio iônico = 0,62Å), e um Bi^{3+} ocupa uma das posições cátion-vacantes na estrutura da fase α do molibdato de bismuto. O pequeno desvio da célula tetragonal unitária encontrado, pode ser explicado pelo fato de que apesar dos raios iônicos do Fe^{3+} e do Mo^{6+} serem semelhantes, diferenças nos efeitos de polarização destes íons causam um ajuste na estrutura. O $\text{Bi}_2\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$ é um dos primeiros exemplos de compostos de estrutura da scheelita, onde cátions trivalentes ocupam posições em sítios tetraédricos.

4. CONCLUSÃO

O método de coprecipitação utilizado para a preparação das fases do $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ mostrou-se adequado para a preparação do mesmo, apesar de se ter encontrado pequena quantidade de impureza (< 5%), provavelmente, o α- $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Os resultados encontrados na caracterização concordam com os citados na literatura, e os métodos utilizados demonstraram ser de grande utilidade na síntese e caracterização de um composto de propriedades adequadas para um bom desempenho como catalisador.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem à Química Launora (SELAB), pela análise de difração de raios-X; à Eng^a Márcia (PROTEM), pela análise por DSC; e ao COFIC (Comitê de Fomento Industrial de Camaçari), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MARS, P. & KREVELEN, D. W., *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3**, 41 (1954).
- (2) DADYBURJOR, D. B. et alii., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**(2), 295-297 (1979).
- (3) COURTY, P. & DELMON, B., *C. R. Acad. Sci. Ser. C.*, **276**, 1147 (1973).
- (4) ITO, H., NAKAMURA, S. & NAKANO, T., *German Offen.*, nº 2.000, 426 (1970)
- (5) ANNENKOVA, I. B. et alii., *Kinet. Katal.*, **10**, 1305 (1969).
- (6) DANIEL, C. & KEULKS, G. W., *J. Catal.*, **29**, 475 (1973).
- (7) LOJACONO, M. et alii., *J. Catal.*, **40**, 19 (1975).
- (8) BATIST, P. A. et alii., *J. Catal.*, **20**, 40 (1971).
- (9) SLEIGHT, A. W. & JEITSCHKO, W., *Mat. Res. Bull.*, **9**, 951 (1974).
- (10) JEITSCHKO, W. et alii., *Acta Cryst. B*, **32**, 1163 (1976)
- (11) NOTTERMANN, T. et alii., *J. Catal.*, **39**, 286 (1975)
- (12) COTTON, F. A. & WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª ed., New York, Wiley Interscience, 1988. 1455 p.
- (13) METCALFE, A. & SHANKAR, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I** **76**, 630 (1980).
- (14) JEITSCHKO, W., *Acta Cryst.*, **B** **29**, 2074 (1973).

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

EFEITO DE IMPREGNANTES NA ACIDEZ DE γ -ALUMINA

- Antonio de Oliveira Barreto ¹
- Luiz Fernando de Moura ²

RESUMO

Amostras de γ -alumina comercial foram impregnadas com ions sulfato, fosfato e cloreto a partir de seus ácidos e sais de alumínio. Observou-se uma redução da área específica, para todas as amostras preparadas, em relação a alumina original. Para a avaliação catalítica utilizou-se a desidratação do etanol como reação padrão e como termos de comparação adotou-se a seletividade para formação de etileno a 400°C e a temperatura de equiconversão em éter etílico e etileno. A amostra impregnada com 2,62% de sulfato a partir de sulfato de alumínio apresentou os melhores resultados com uma seletividade de 96% e uma redução na temperatura de equiconversão de 55°C em relação à alumina original. Seguiram-se amostras com 10,2% de sulfato a partir do ácido sulfúrico (82%, 28°C) e com 4,93% de fosfato a partir do ácido fosfórico (69%, 15°C). As amostras impregnadas com cloreto não apresentaram uma melhora significativa na performance. A acidez de amostras representativas foi avaliada por termodesorção programada (TDP) de amônia e os resultados parecem justificar a performance dos catalisadores na desidratação do etanol.

ABSTRACT

Samples of commercial γ -alumina were impregnated with sulphate, phosphate and chloride ions from acids and aluminum salts. A decrease in specific area was noticed in all samples, when compared to original alumina. For the sake of comparison of catalytic performance, ethanol dehydration was utilized as standard reaction. Selectivity to ethylene at 400°C and the equiconversion temperature to ether and ethylene were the comparison parameters. Sample impregnated with 2.62% sulphate from aluminum salt presented the best results: 96% in selectivity and a reduction in the equiconversion temperature of about 55°C. The other samples in decreasing order of performances, were 10.2% sulphate from sulfuric acid (82%, 28°C) and 4.93% phosphate from phosphoric acid (69%, 15°C). Chloride ions samples didn't show better performances than original alumina. Acidity from representative samples was estimated by TPD of ammonia and results seem to justify catalysts performances in ethanol dehydration.

1. INTRODUÇÃO

As aluminas de transição estão entre os materiais mais utilizados na catálise heterogênea, seja como suportes, seja como catalisadores autônomos. Na primeira metade do século, argilas acidificadas modificaram o perfil dos produtos de craqueamento térmico e desde então a natureza ácida da superfície de aluminas vem sendo estudada. Diversas técnicas são utilizadas na identificação dos três aspectos que caracterizam um catalisador ácido: quantidade de sítios ácidos, sua força e sua natureza: sítios de Brønsted ou de Lewis.

¹ Bolsista de I. C. do CNPq, Graduando em Engenharia Química do DEQ-UFSCar

² Engenheiro Químico, Professor Assistente no DEQ-UFSCar

Essas técnicas são comparadas na excelente revisão de FORNI (3). Em particular, uma vem sendo muito utilizada e estudada, a termodessorção programada (TDP) desenvolvida por CVETANOVIC e AMENOMIYA (2) onde bases tais como amônia, piridina, etc. são adsorvidas sobre o catalisador e posteriormente desorvidas através de um aumento linear de temperatura.

A desidratação catalítica do etanol e de outros álcoois sobre diversos tipos de catalisadores têm sido exaustivamente estudada, no entanto, um número reduzido de trabalhos têm se dedicado ao estudo do efeito de impregnantes na performance catalítica das aluminas. JIRATOVA e BERANEK (5) mediram a acidez da superfície, atividade catalítica e seletividade na desidratação de 1-butanol a 573K em alumina pura e aluminas modificadas pela adição de 0,6% a 4,8% em peso de íons selecionados. O número de centros ácidos dependia do íon introduzido e seguia a ordem: $\text{SO}_4^{-2} > \text{F}^- > \text{PO}_4^{-3} > \text{Cl}^- > \text{Zn}^{+2} > \text{alumina pura} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+$. Esses autores verificaram também que a atividade do catalisador, a velocidade e seletividade para a formação de olefina primária além da extensão da isomerização do 1-buteno correlacionavam-se com a acidez total do catalisador. KRZYNWICKI e MARCZWSKI (6) estudaram as propriedades catalíticas e físico-químicas da alumina exposta a vapores de P_2O_5 , AlCl_3 , CH_3AlCl_2 , PCl_3 , PCl_5 e $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$. Os catalisadores tratados com as três primeiras substâncias apresentaram alta acidez e atividade. Através da adsorção de piridina esses autores identificaram que a natureza dos sítios ácidos é basicamente do tipo Lewis o que está de acordo com o minucioso trabalho feito por PINES e WERNER (8). ASSAF (1) sintetizou aluminas em laboratório a partir de sulfato de alumínio e hidróxido de amônia e verificou que dependendo do tempo de lavagem do precipitado o catalisador apresentava atividade catalítica diferente apontando para a possível influência dos íons sulfato remanescentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Impregnação em fase líquida

Soluções aquosas de ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, cloreto de alumínio e sulfato de alumínio foram preparadas com 2g de soluto em 100 ml de solução. Aliquotas dessas soluções foram colocadas em um rotaevaporador contendo 3,0g de γ -alumina MERCK. Quantidades diferentes de solução foram usadas nesse processo de acordo com o teor de íons desejado. A fase líquida da suspensão formada foi evaporada a 90°C sob vácuo. A amostra resultante foi seca em estufa a 130°C por 24 h. Para o teste em branco a alumina pura sofreu o mesmo tratamento com água destilada.

2.2 Impregnação em fase gasosa

Duas amostras impregnadas com cloreto de alumínio foram preparadas por sublimação do cloreto a 186°C o qual era arrastado por uma corrente de 27 ml/min de nitrogênio e adsorvido sobre 3,0g de γ -alumina a 410°C. O processo durou 7 h e foram utilizadas 1,0 e 2,0g de cloreto de alumínio respectivamente.

2.3. Calcinação

Após a secagem as amostras foram calcinadas a 500°C durante 4 h com um fluxo de 400 ml/min de ar seco. As amostras com cloro foram calcinadas em atmosfera de nitrogênio com a mesma vazão.

2.4. Teor de íons e área específica

O teor de íons foi determinado por métodos analíticos descritos na literatura (9). A área específica foi medida por adsorção de nitrogênio usando a técnica de BET. Esses resultados estão apresentados na Tabela I.

2.5. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em micro-reator de leito fixo com 0,28g de catalisador, imerso em um forno com temperatura controlada, onde se alimentava uma corrente de 5,7 ml/h de etanol absoluto. A temperatura do reator foi variada de 200°C a 410°C em intervalos de 10°C. Para cada temperatura analisava-se a composição dos efluentes através de uma cromatógrafo a gás CG-35 com D.C.T. As conversões em éter X_E e etileno X_G eram calculadas em moles de produtos formados por mol de etanol alimentado. A Fig. 1 mostra esquematicamente as curvas resultantes e como eram tomadas as temperaturas de equiconversão T_{eq} e as conversões a 400°C. A seletividade era calculada pela fórmula:

$$S = \frac{X_G^{400}}{X_G^{400} + X_E^{400}} \times 100$$

2.6. Acidez

A acidez das amostras foi analisada por termodessorção programada de amônia em equipamento desenvolvido por FREITAS e CARDOSO (4) onde as amostras foram ativadas a 400°C por 2 h e resfriadas sob vácuo até a temperatura ambiente. Em seguida, eram saturadas com amônia gasosa por 5 min e posteriormente evacuadas por mais 2 h. Procedia-se então o aquecimento até 600°C a uma taxa de 10°C/min obtida através de um programador linear de temperatura. Utilizava-se um detector de condutividade térmica para análise dos efluentes arrastados por 40 ml/min de H_2 e o sinal era acompanhado através de um registrador potenciométrico equipado com integração mecânica da área sob as curvas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra que todas as amostras impregnadas tiveram suas áreas específicas reduzidas em relação à alumina original, indicando que possivelmente houve uma desagregação da estrutura no caso da impregnação com ácidos e obstrução de poros no caso das aluminas impregnadas com sais de alumínio.

Tabela I. Áreas Específicas e teor de íons das amostras preparadas.

AMOSTRA	SUBSTANCIA	ION	TEOR (% peso)	AREA (m ² /g)
1	—	—	—	136,5
2			2,65	117,0
3			4,76	126,0
4	H ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻²	7,47	111,0
5			10,20	84,6
6			12,90	59,4
7			2,62	118,0
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	SO ₄ ⁻²	5,59	101,4
9			7,80	91,4
10			4,93	95,0
11	H ₃ PO ₄	PO ₄ ⁻³	8,52	72,6
12			12,49	54,4
13			0,38	131,6
14	HCl	Cl ⁻	0,63	133,0
15			1,10	129,3
16	AlCl ₃	Cl ⁻	0,91	124,8
17	(solução)		1,03	123,3
18			1,26	126,5
19	AlCl ₃	Cl ⁻	1,42	112,8
20	(gás)		1,76	129,2

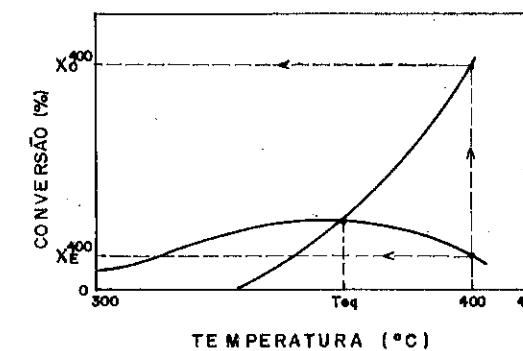


Figura 1. Esquema das curvas conversão x temperatura obtidas a partir dos testes catalíticos.

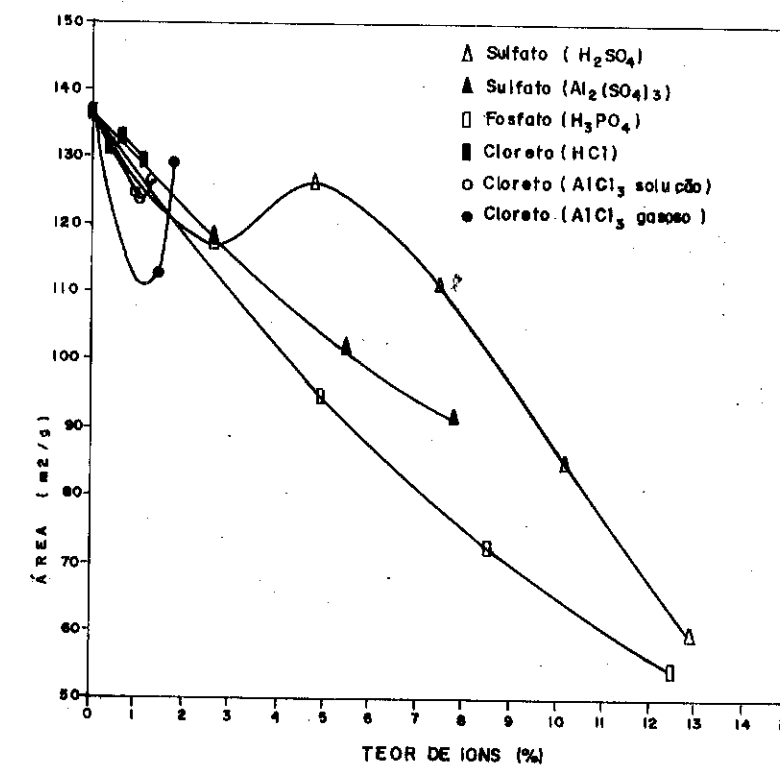


Figura 2. Efeito dos impregnantes na área específica das amostras.

Na Figura 3 verifica-se o destacado aumento da seletividade para o etileno nas amostras impregnadas com sulfato de alumínio, embora a curva apresente um decréscimo possivelmente em função da redução da área. As amostras impregnadas com H_2SO_4 apresentam valores inferiores às daquelas impregnadas com sulfato de alumínio indicando que o cátion Al^{+3} tem importante papel na ação catalítica, ainda mais se considerarmos que para os mesmos teores de sulfato, a área específica das amostras impregnadas com o sal são sensivelmente menores (Figura 2). De maneira geral os resultados apresentados na Figura 3 estão de acordo com aqueles apontados por JIRÁTOVÁ e BERÁNEK (5) onde a ação catalítica dos ions pode ser colocada em ordem decrescente $SO_4^{-2} > PO_4^{-3} > Cl^- >$ alumina pura, embora esta última relação só seja válida para baixíssimos teores de cloreto.

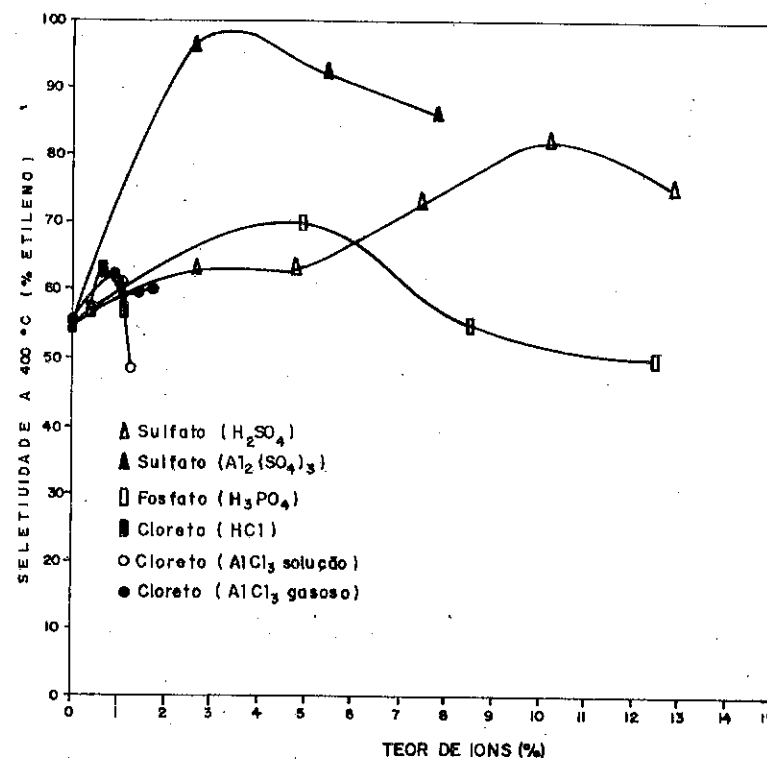


Figura 3. Efeito dos impregnantes na seletividade para o etileno a 400°C.

A Figura 4 mostra uma acentuada redução na temperatura de reação (tomada como temperatura de equiconversão) para as amostras impregnadas com sulfato de alumínio e assim como na Figura 3 ocorre um distanciamento da curva das amostras impregnadas com ácido sulfúrico, evidenciando novamente o papel do cátion alumínio. Esse resultado parece promissor quando examinado sob a ótica da economia de energia em plantas industriais.

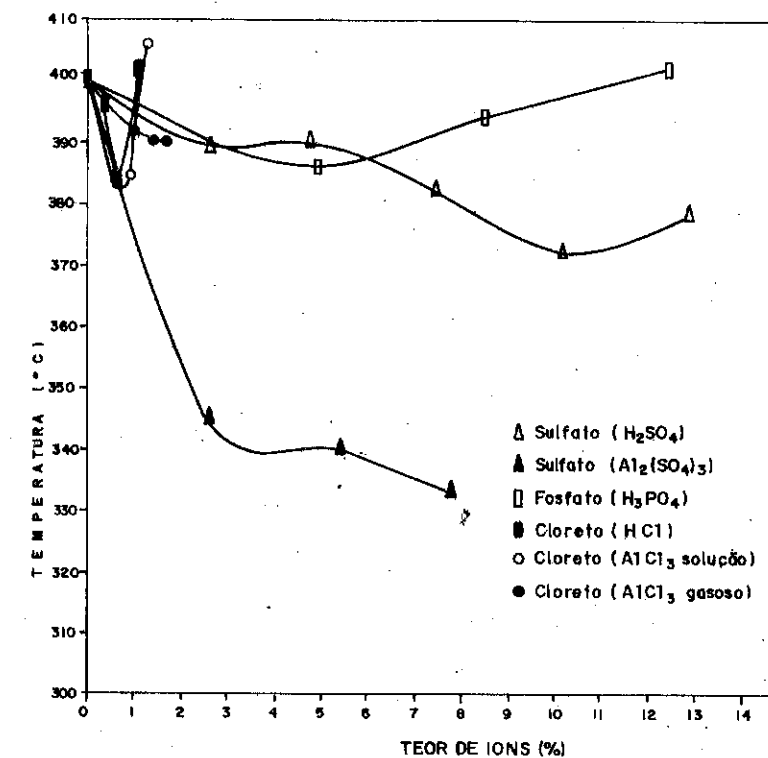


Figura 4. Efeito dos impregnantes na temperatura de equiconversão.

A Figura 5 apresenta cinco termogramas de amostras selecionadas pela melhor performance catalítica em cada grupo. A área sob as curvas está relacionada com a quantidade de centros ácidos e os picos de baixa temperatura (picos α) indicam a presença de sítios fracos e os de alta (picos β) a presença de sítios fortes. Em uma primeira análise observamos a presença de picos β entre 430°C e 600°C para as amostras com sulfato e um pequeno pico β entre 200°C e 270°C para a alumina pura. As amostras com fosfato e cloreto não apresentam tais picos.

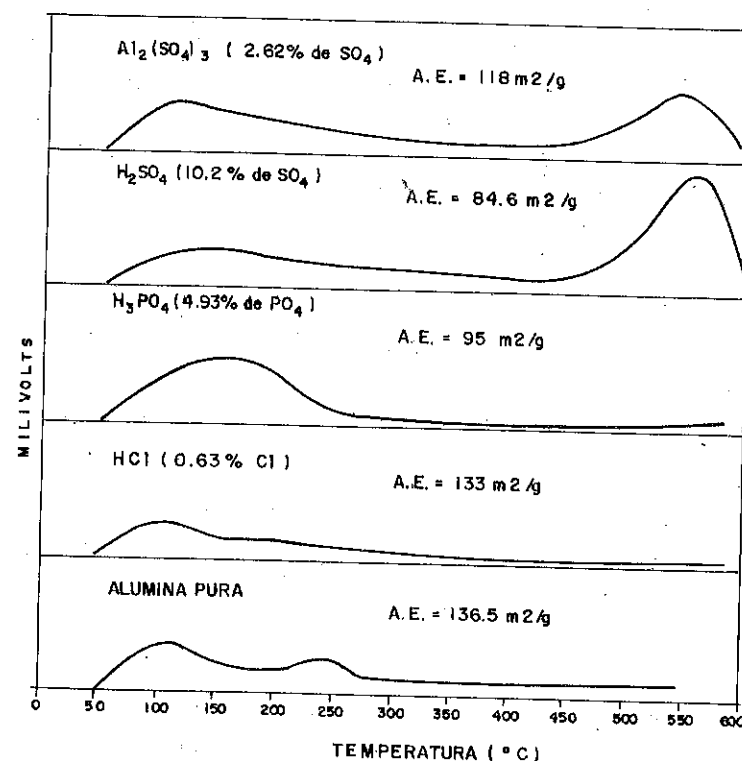


Figura 5. Termogramas das amostras submetidas à TDP de amônia.

A presença de sítios β muito fortes parece estar relacionada com a maior seletividade das amostras impregnadas com sulfato. Deve-se levar em conta também que apesar do maior número desses sítios na amostra impregnada com H_2SO_4 esta possui uma área específica menor, o que significa uma maior densidade superficial dos mesmos. O mecanismo mais aceito para a formação de éter é o da reação entre duas moléculas de álcool adsorvidas em sítios adjacentes (7) o que seria favorecido na amostra impregnada com ácido.

As amostras que só apresentaram picos α ou picos β fracos tiveram comportamento semelhante em termos de seletividade. A amostra impregnada com fosfato apresentou uma maior quantidade desses sítios e uma seletividade maior a etileno. A amostra impregnada com HCl apesar de uma quantidade menor de sítios que a alumina pura possui uma área específica semelhante: $133 \text{ m}^2/\text{g}$ e $136,5 \text{ m}^2/\text{g}$, portanto com uma densidade superficial menor desfavorecendo a formação de éter, conforme explicado acima.

4. CONCLUSÕES

- De maneira geral o efeito dos ânions na atividade da γ -alumina para a desidratação do etanol pode ser colocado em ordem decrescente: $SO_4^{2-} \gg PO_4^{3-} > Cl^{-1} >$ alumina pura.
- Todos os impregnantes provocaram uma redução na área específica da alumina original provavelmente por desagregação da estrutura no caso dos ácidos e por obstrução de poros no caso dos sais.
- A seletividade a etileno foi grandemente aumentada pela impregnação de $Al_2(SO_4)_3$ e menos pela de H_2SO_4 , indicando que os cátions alumínio na superfície tem papel importante no mecanismo de formação de etileno. Os demais impregnantes apresentaram ação mais modesta.
- O aumento da atividade medido através da redução da temperatura de equiconversão teve comportamento semelhante ao da seletividade: o $Al_2(SO_4)_3$ se destacou dos demais como agente desse efeito.
- A análise da acidez das amostras por TDP de amônia evidenciou a presença de picos β fortes nas aluminas impregnadas com sulfato o que parece estar relacionado com o melhor comportamento catalítico dessas amostras.
- As análises de TDP parecem indicar que uma maior dispersão dos sítios favorece a formação de etileno em detrimento da formação de éter etílico.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) ASSAF, J.M. Contribuição ao Estudo da Preparação e Caracterização de Aluminas Catalíticas, EPUSP, São Paulo, 1985.
- 2) CVETANOVIC, R.J. & AMENOMIYA, Y. Application of a Temperature - Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies, Advan. Catal., 17, 103-149 (1967).
- 3) FORNI, L. Comparison of the Methods for the Determination of Surface Acidity of Solid Catalysts, Catal. Rev., 8, 65-115 (1974).
- 4) FREITAS, L. H. & CARDOSO, D. Determinação da Distribuição de Força Ácida em Catalisadores Sólidos por Termodesorção de Amônia, UFSCar, São Carlos (1987).
- 5) JIRATOVA, K. & BERANEK, L. Properties of Modified Aluminas, Applied Catal., 2, 125-138 (1982).
- 6) KRZYWICKI, A. & MARCZEWSKI, M. Superacidity of Modified γ - Al_2O_3 , J. C. S. Faraday, 76, 1311-1322 (1980).

- 7) KUT, O. M. et alii. Catalytic Conversions of Synthesis Gas and Alcohols to Chemicals. Plenum Press, New York, 1984.
- 8) PINES, H. & HAAG, W. O. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity, J. Am. Chem. Soc., 82, 2471-2483 (1960).
- 9) VOGEL, A. Análise Inorgânica Quantitativa. Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1981).

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE H₂ E DE H₂S SOBRE CATALISADORES SUPORTADOS À BASE DE NÍQUEL

Joao Batista Baumgartner 1
 Patricio Moral 2
 Roger Frety 2
 Michelle Guenin 2

RESUMO

O estudo da adsorção de H₂ e de H₂S em catalisadores Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO foi seguido por técnicas de magnetismo. As condições de ativação foram as mesmas para os três tipos de catalisadores, mas os percentuais de redução variam em função do tipo de suporte. A ordem Ni/MgO < Ni/SiO₂ < Ni/Al₂O₃ confirma resultados de literatura. Adsorções de hidrogênio, até taxa de recobrimento $\theta = 1$, causam uma baixa de imantação idêntica nos três catalisadores e da ordem de $\alpha = 1,3 \pm 0,2$ magnétons de Bohr / molécula de H₂ adsorvida. Adsorções de H₂S causam uma baixa de imantação diferente para os três catalisadores, sendo que para o catalisador Ni/SiO₂, $\alpha = 2,7$ magnétons de Bohr / molécula H₂S ads.; para Ni/Al₂O₃ $\alpha = 1,99$ magnétons de Bohr/molécula H₂S ads.; para Ni/MgO $\alpha = 1,77$ magnétons de Bohr / molécula de H₂S adsorvida. Essas variações são atribuídas à adsorções parciais de H₂S nos suportes de alumina e magnésia.

ABSTRACT

The adsorption of H₂ and H₂S on different Ni catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, MgO has been studied by magnetism. Although the activation procedure was the same for all the samples, the percentage of reduction is dependent on the type of support, following the sequence Ni/MgO < Ni/SiO₂ < Ni/Al₂O₃ in agreement with previous results from the literature. H₂ adsorptions, up to surface coverage $\theta = 1$, gives rise to identical decrease of magnetization for the three types of solids: $\alpha = 1.3 \pm 0.2$ magnetons de Bohr / mol.H₂ adsorbed. H₂S adsorptions induces a decrease of the magnetization depending of the solids: for Ni/SiO₂, $\alpha = 2.7$ magnetons de Bohr / mol.H₂S ads.; for Ni/Al₂O₃, $\alpha = 1.99$ magnetons de Bohr / mol.H₂S ads.; for Ni/MgO, $\alpha = 1.77$ magnetons de Bohr / mol.H₂S ads.. These differences are attributed to adsorption on the supports.

INTRODUÇÃO

Devido às múltiplas preparações e usos, os catalisadores de níquel já foram objetos de bastante estudos. Entretanto, vários aspectos do comportamento desses catalisadores são ainda desconhecidos, particularmente os ligados à desativação por envenenamento por compostos de enxofre. Os catalisadores de níquel são bastante sensíveis ao enxofre, mesmo em

- 1 Bolsista CNPq - Prof DEQ.CCT/UFPb
 2 Institut de Recherches sur la Catalyse 69626 Villeurbanne France

temperaturas de reação baixas onde as desativações parecem ser uma função da molécula que contém o enxofre. Em temperaturas elevadas e em presença de hidrogênio, condições essas habituais de utilização dos catalisadores à base de níquel, quase todos os compostos de enxofre apresentam um comportamento, no envenenamento, idêntico ao apresentado por H_2S .

A adsorção de compostos sulfurados em níquel já foi objeto de pesquisas importantes (1) (2) (3) (4) (5). Para Den Besten e Selwood, (1) a adsorção de $(CH_3)_2S$, à temperatura ambiente é não dissociativa e duas ligações são formadas aos átomos de níquel por molécula adsorvida. No caso de adsorção de H_2S , a adsorção é dissociativa já que quatro ligações com átomos de níquel são estabelecidas por molécula adsorvida. Após um determinado volume de H_2S adsorvido, hidrogênio aparece em fase gasosa, junto com excesso de H_2S . Saleh (2) determina que cada molécula de H_2S adsorvida mobiliza 3 átomos de níquel, experiências realizadas entre $80^\circ - 100^\circ C$. Ng e Martin (3) mostram dados concordantes com (1), entretanto mostram que H_2S , à temperatura ambiente, após saturação, interage com um número de átomos de níquel maior do que os átomos de níquel superficiais, implicando uma certa corrosão durante a adsorção. Oliphant (4) e Rostrup-Nilsen (5) usaram as adsorções de S (misturas gasosas de H_2 e H_2S) entre $450^\circ - 650^\circ C$ para determinar a área ativa de catalisadores de Ni. As estequiometrias S/Ni usadas variam de 0,5 (5) à 1 (4). Isto poderia ser devido às diferenças de protocolo experimental, principalmente da temperatura de interação entre S e Ni. Ahmed e colaboradores (6) estudaram a adsorção de tiofeno, em presença de hidrogênio e à temperatura ambiente, em catalisadores Ni/Al_2O_3 e descreveram esta adsorção como sensível à estrutura do catalisador. Um modelo implicando a adsorção do tiofeno sob duas formas foi desenvolvido.

O presente trabalho faz parte de um esforço maior para estudar a adsorção, no nível molecular, de várias moléculas contendo S, sobre catalisadores de níquel, utilizando técnicas magnéticas. Ele descreve os primeiros dados de adsorção de H_2S e de H_2 usado como referência.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados segundo um método desenvolvido no laboratório (7) (8), e capaz de gerar sólidos de alto teor de Ni e alta dispersão da fase metálica.

Os suportes foram:

- uma sílica (AEROSIL DEGUSSA). Este sólido tem uma área específica de $200 m^2/g$; ele não é microporoso.
- uma alumina (ALUMINUM OXID C DEGUSSA). Este suporte também não é microporoso; ele tem uma área específica de $100 m^2/g$; antes do uso, ele foi calcinado a $550^\circ C$ durante 24 h.
- uma magnésia. Esta amostra foi preparada no laboratório por precipitação de uma solução aquosa de $MgCl_2$, por uma solução aquosa de NH_4OH . O precipitado foi recolhido por centrifugação e lavado até remoção dos íons Cl^- . O precursor $Mg(OH)_2$ obtido foi calcinado à $530^\circ C$ e, posteriormente, recalcinado à $750^\circ C$ sob um fluxo de N_2 .

Cada suporte foi impregnado com uma solução de nitrato de níquel hexamina (7), durante 24 h, sob agitação constante. O composto impregnado foi filtrado, seco à $100^\circ C$ sob vácuo, processo no qual o precursor transforma-se em $Ni(OH)_2$. Após moagem e peneiragem os catalisadores foram guardados em dessecador.

As medidas de adsorção, seguidas por volumetria e magnetismo, foram feitas sobre amostras pastilhadas (cilindros de 3×9 mm) obtidas da prensagem à $2 T/cm^2$.

dos precursores. Estas amostras foram ativadas "in situ" usando-se uma célula especial de quartzo que permite tanto fluxos gasosos quanto o posicionamento da parte contendo o catalisador num campo magnético intenso (9). As vedações da célula e dos equipamentos anexos foram assegurados por válvulas SVT (aço inox e juntas VITON).

A ativação dos catalisadores consta de:

- um pré-tratamento térmico à $400^\circ C$ (fluxo de argônio - Argon U da Air-Liquid à 99,995% durante 1 hora) para decompor o hidróxido de níquel e eliminar a água de estrutura.
- uma redução à $650^\circ C$ (fluxo de H_2 - Hydrogène U da Air-Liquid à 99,95% - de 4 - 5 l/h, 10 h) após aquecimento à $2^\circ C/min$.
- uma degasagem de 1 h sob vácuo de 10^{-5} torr à $400^\circ C$.

Estas condições foram escolhidas com base em um trabalho anterior do laboratório (10).

Métodos de caracterização

Redução em temperatura programada (TPR)

Reduções em temperatura programada, com temperatura final à $750^\circ C$, foram realizadas em equipamento construído no laboratório, segundo um modelo descrito na literatura (11) (12). As variações de composição de uma mistura, gás inerte (Ar) + 1,5% H_2 , durante as reduções ou adsorções foram seguidas continuamente por um detector de condutividade térmica (TCD). Os aquecimentos para as reduções foram de $8^\circ C/min$ e a água liberada normalmente no processo foi retida em peneiras moleculares de 4Å antes do TCD. A massa de catalisador pré-calcinada ao ar à $400^\circ C$ antes do TPR, foi escolhida de tal maneira que as variações de composição da mistura gasosa fossem menores que 20%. No final do TPR, resfriamento e aquecimento rápidos, sob fluxo da mistura, permitem determinar as quantidades de H_2 que podem ser adsorvidas ou liberadas pela fase metálica.

Medidas magnéticas de adsorção

As quantidades de gás adsorvidas foram medidas por volumetria num equipamento de vidro onde o vácuo limite de 10^{-5} torr pode ser realizado. No caso das adsorções de H_2 , as variações de pressão resultantes em cada adsorção foram medidas com um manômetro eletrônico Datametrics 600 A. No caso das adsorções de H_2S , a quantidade de gás estocada dentro de um balão de volume 5 cc, sob uma pressão medida por uma espiral de quartzo (Texas Instrument), era totalmente transferida para a célula contendo o catalisador, por condensação à $-195^\circ C$, em cada adsorção. H_2S e o catalisador eram depois mantidos à temperatura ambiente, durante 30 min antes das medidas magnéticas. Estas últimas permitiram seguir a evolução das propriedades magnéticas do Ni reduzido, após cada adsorção. As medidas magnéticas foram realizadas pelo "método de extração", à temperatura ambiente, em um equipamento que trabalha com campos variáveis de 0 à 20.000 Oe (9). Determinou-se, para cada dose adsorvida, a imantação à saturação (σ_s), por extrapolação à campo infinito, dos valores da imantação a campos variáveis. Os valores (σ_{nd}) e (σ_d), respectivamente, imantação à saturação dos catalisadores considerados totalmente recobertos, com 1 atm de H_2 e a imantação à saturação para o catalisador após dessorção no vácuo à $400^\circ C$, permitiram determinar a massa de Ni 0 , calcular o grau de redução e determinar o grau de dispersão da fase metálica, utilizando-se a expressão:

$$D\% = 1 - (\sigma_{nd}) / (\sigma_d)$$

As medidas magnéticas deram também acesso à d_1 - diâmetro médio equivalente das pequenas partículas, medidas em campos fortes e à d_2 - diâmetro médio

equivalente das partículas maiores - medidas estas efetuadas em campos magnéticos fracos.

Enfim, após cada volume de gás adsorvido δq (CNTP), observou-se variações da imantação à saturação $\delta\sigma$. Estes parâmetros permitem calcular :

$$\alpha = 22,414 * \delta\sigma / (N * \beta * \delta q)$$

onde N = número de Avogadro, β = magnéton de Bohr, $\delta\sigma$ expresso em Oe.cm³.g⁻¹, δq expresso em cm³.g⁻¹; α é igual ao número de magnetons de Bohr perdidos quando o Ni adsorve uma molécula de gás. Sabendo que o momento magnético de um átomo de Ni é 0,606 magnetons de Bohr, temos $n = \alpha / 0,606$; n representa o número de átomos de Ni desmagnetizados pela adsorção de uma molécula de gás.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Redução em temperatura programada (TPR)

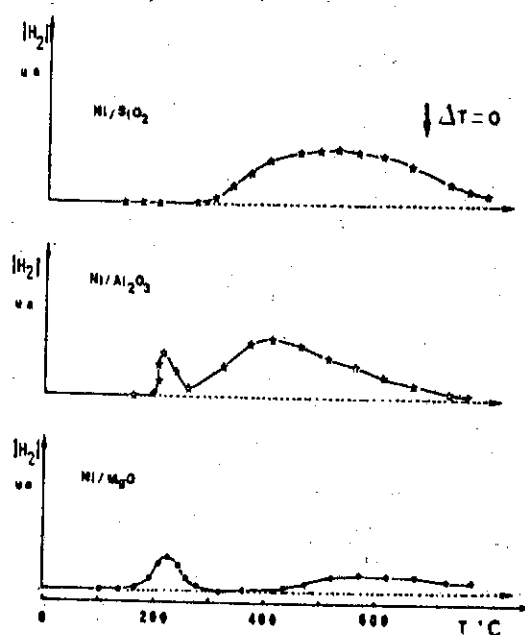


Figura 1- Perfis de TPR de catalisadores de Ni/suportes

A figura 1 apresenta as curvas de TPR obtidas sobre quantidades semelhantes de Ni (10 mg Ni por ensaio) suportado nos três suportes, e a Tabela 1 resume os dados quantitativos resultantes.

As curvas de TPR mostram que Ni/SiO₂ se reduz a temperatura maior que 530°C, num processo único, enquanto Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO apresentam duas faixas de consumo de H₂. A faixa de baixa temperatura (320-350°C) pode ser devida à

existência de Ni sem interação com os suportes; a faixa de alta temperatura (650-675°C) seria devida à redução de Ni em interação forte com os suportes.

Tabela 1. Medidas do consumo Consumo de H₂ durante o TPR e da dispersão.

catalisador	H ₂ /Ni total (µmole/µmole)	% D*
Ni/SiO ₂	0.66	10
Ni/Al ₂ O ₃	0.93	10
Ni/MgO	0.22	5

* medida por resfriamento brusco do sistema (têmpera) após redução à 750°C

Os dados da tabela 1 mostram que, independentemente da concentração em Ni, a redutibilidade dos catalisadores aumenta na ordem Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ >> Ni/MgO. A dispersão do Ni reduzido, medida após redução à 750°C, com baixa pressão de H₂ e alta razão de aquecimento, está na faixa 5-10 %.

Caracterização dos catalisadores.

Após ativação com uma pressão de H₂ de 1 atm., à 650°C, o método magnético permitiu caracterizar alguns parâmetros que são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados de caracterização magnética.

catalisador	% Ni	% Red. \uparrow	Diâmetro médio		% D*
			D ₁ (campos fortes)	D ₂ (campos fracos)	
Ni/SiO ₂	20.9	95	43	45	26
Ni/Al ₂ O ₃	6.6	99	51	74	22
Ni/MgO	8.5	55	46	68	20

* estimada por magnetismo conforme definição proposta na parte experimental.

Apesar das diferenças de redutibilidade e dispersão, provavelmente ligadas aos diferentes processos de ativação, os dados da Tabela 2 confirmam as tendências vistas na Tabela 1. O catalisador Ni/MgO é o que menos se reduz, e tem a menor dispersão. Os dados das medidas de variação da imantação, devido a adsorção de doses crescentes de H₂, são mostrados nas curvas da figura 2.

É importante notar que não se observa uma pressão residual de gás na célula. As curvas, assimiladas à retas, são geralmente construídas à partir de pontos experimentais obtidos de experiências independentes. A inclinação das retas fornece o

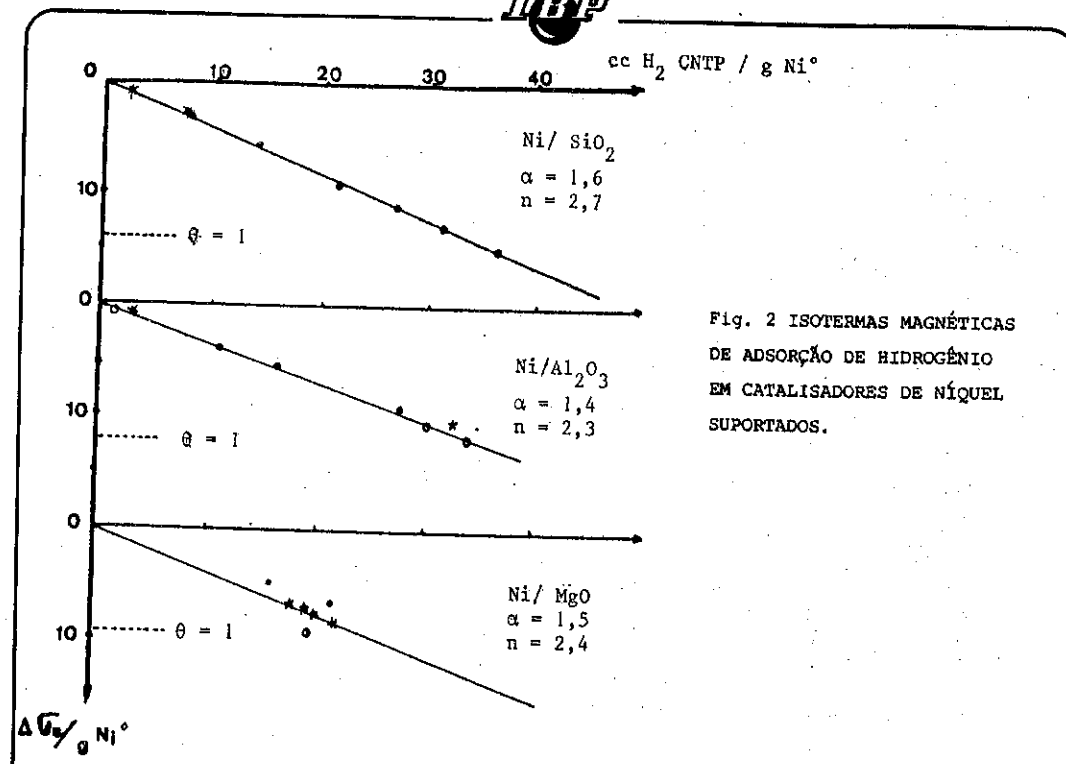


Fig. 2 ISOTERMAS MAGNÉTICAS DE ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CATALISADORES DE NÍQUEL SUPOSTADOS.

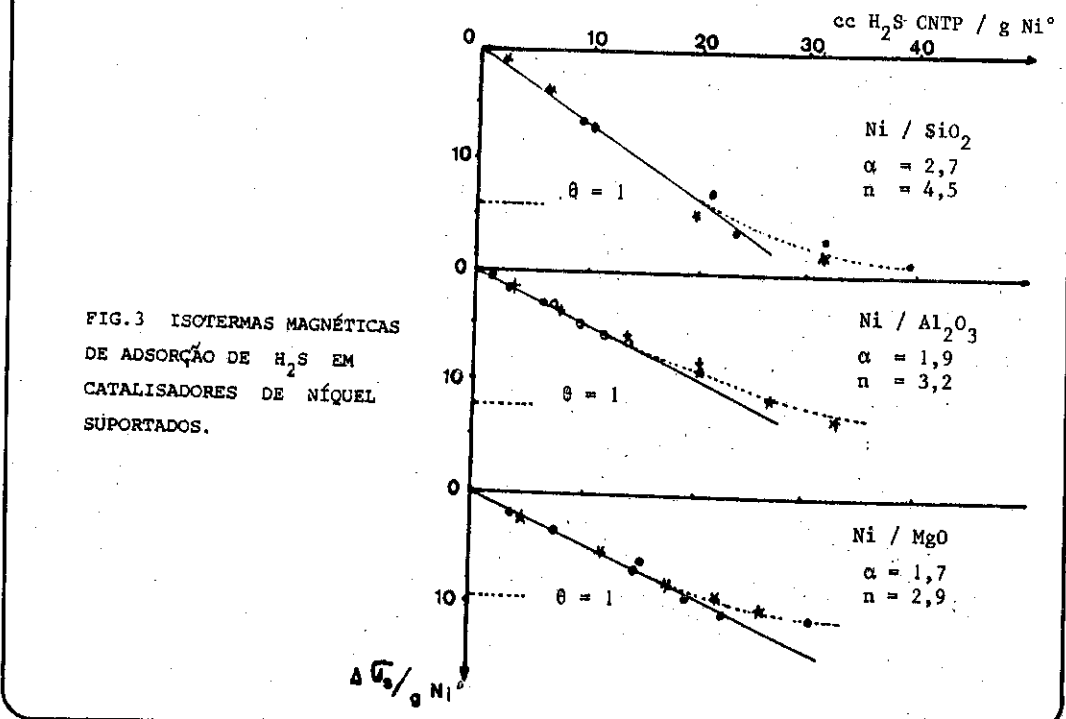


FIG. 3 ISOTERMAS MAGNÉTICAS DE ADSORÇÃO DE H₂S EM CATALISADORES DE NÍQUEL SUPOSTADOS.

parâmetro α para os três catalisadores, $\alpha(H_2) = 1,3 \pm 0,2$. Partindo de α podemos calcular $n_{H_2} = 2,1 \pm 0,3$. É interessante notar que, até grau de cobertura próximo de 1, as isotermas $\delta\sigma = f(qH_2)$ não apresentam curvatura nítida.

As curvas da figura 3, mostram as isotermas magnéticas obtidas durante a adsorção de H₂S. Para volumes adsorvidos maiores que 35 cm³/Ni^o e um grau de cobertura do Ni maior que $\theta = 0,4-0,5$, aparece na célula uma pressão residual. Análise por espectrometria de massa mostra ser este gás H₂. Isso indica que as moléculas de H₂S têm dificuldade para adsorver-se, necessitando expulsar H₂ resultante duma prévia dissociação de H₂S. O coeficiente angular das tangentes das isotermas magnéticas é somente indicativo do processo elementar de adsorção da molécula de H₂S, na origem. Dessa maneira, pela figura 3 é possível calcular $\alpha(H_2S)$ e o número $n(H_2S)$ de átomos de Ni desmagnetizados pela adsorção de uma molécula de H₂S. Enquanto $n(H_2S) = 4$ para Ni/SiO₂, o mesmo parâmetro cai para 2,8 - 3 no caso de Ni/MgO e Ni/Al₂O₃.

DISCUSSÃO

Redutibilidade.

Sobre catalisadores preparados pelo mesmo método, Turlier et al(10) mostraram que a natureza do suporte modifica bastante a redutibilidade de Ni suportados; a facilidade de redução crescendo na ordem:

$$Ni/MgO < Ni/SiO_2 < Ni/Al_2O_3$$

Os presentes resultados, tanto por TPR como por magnetismo confirmam esta ordem, mesmo se, depois da redução isotérmica à 650°C as diferenças entre Ni/SiO₂ e Ni/Al₂O₃ não são tão nítidas. Uma vez que as experiências de TPR nos informam sobre a cinética do processo de redução, os dados de consumo de hidrogênio/Ni total apresentados na tabela 1 mostram a facilidade de redução do níquel em diferentes suportes, não podendo ser comparados com o estado final de redução em equilíbrio termodinâmico obtidos após 10 horas à 650°C, dados pela tabela 2.

Os dados de TPR mostram que, tanto para Ni/Al₂O₃ como para Ni/MgO existem dois tipos de Ni²⁺ no precursor, que se reduzem em faixas de temperatura totalmente diferentes. Analisando os tamanhos de partículas medidos por magnetismo, nota-se que a distribuição é estreita no caso de Ni/SiO₂ e um pouco maior nos casos de Ni/MgO e Ni/Al₂O₃. Esta heterogeneidade de distribuição, confirmada por resultados preliminares de microscopia eletrônica (TEM), pode ser relacionada à existência dos dois tipos de Ni²⁺ observados por TPR. Perfis complexos de redução de catalisadores de níquel suportados já foram citados em literatura (13). Depois da redução isotérmica, as dispersões medidas a partir do magnetismo concordam com os dados de Turlier (10); as menores dispersões determinadas por TPR resultam de condições diferentes de redução (razão de aquecimento e temperatura final maiores, pressão de hidrogênio menor e teor de água das amostras diferente).

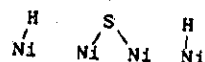
Adsorção de hidrogênio

As isotermas magnéticas de adsorção de H₂ estão, no caso de Ni/SiO₂, de acordo com os dados de Ng e Martin (3). Os nossos resultados mostram que isotermas idênticas são obtidas para os três catalisadores, apesar do grau limitado de redução no caso do Ni/MgO e da heterogeneidade na repartição de tamanhos de partículas no caso do Ni/Al₂O₃. Assim, na faixa de tamanho de partículas obtidas, influências potenciais dos suportes sobre as propriedades do Ni parecem desprezíveis no que concerne a adsorção de hidrogênio. Estes dados sugerem que a redução parcial, no caso do Ni/MgO, não conduz à partículas de níquel cujas superfícies estão

parcialmente reduzidas; ao contrário, podemos imaginar dois modelos que se adequam aos resultados experimentais: um, no qual as partículas de níquel encontram-se reduzidas na superfície, mas não nos seus interiores, e outro, semelhante ao proposto por Roman e Delmon (14) implicando na coexistência de partículas totalmente metálicas e partículas oxidadas no sólido. O número de átomos de níquel desmagnetizados pela adsorção de hidrogênio, n_{H_2} é próximo de 2, de acordo com uma adsorção do tipo dissociativa, já bastante documentada (1) (3) (15). Esta adsorção dissociativa permanece mesmo com elevada taxa de recobrimento, independente do catalisador.

Adsorção de H_2S

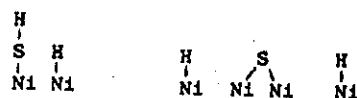
A adsorção de H_2S revela diferenças importantes entre os três catalisadores. Para catalisadores à base de Pt, Barbier e colaboradores (16) já mostraram que a adsorção de S (ex- H_2S) pode ser considerada como uma reação sensível à estrutura, isto é dependente de algumas propriedades dos catalisadores. No caso particular de Ir ou Pt, foi mostrado que para partículas metálicas menores que 25Å as ligações Me-S são mais fracas quando as partículas metálicas são depositadas em suportes ácidos e mais fortes quando o metal é depositado em suportes básicos. Para os catalisadores do presente estudo, nossos resultados experimentais mostram que o número de átomos de níquel afetados pela adsorção de uma molécula de H_2S (n_{H_2S}) passa, para taxas de recobrimento baixas, de $n=4$, no caso do Ni/SiO₂ (valor em excelente acordo com os dados de literatura (1) (3)), à $n=3$ para os casos dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO. Além disso, as formas das isotermas são algo diferentes. O valor $n=4$ implica em uma adsorção do tipo dissociativa para o H_2S , já mencionada em literatura e com um modelo proposto, representativo da adsorção, como se segue:



O valor $n=3$ obtido para a adsorção de H_2S sobre os outros catalisadores, não parece ligado à uma quebra simples da molécula de H_2S . Várias hipóteses podem ser levantadas:

1 - No caso do Ni/MgO, a presença de uma fração não reduzida de Ni levaria à uma troca entre átomos de oxigênio do suporte e átomos de enxofre, correspondendo à uma adsorção de S sem efeito magnético; enquanto que hidrogênio ficaria adsorvido na fase metálica, o oxigênio liberado poderia ficar retido em sítios particulares do MgO. Entretanto, a adsorção de H_2 em catalisadores Ni/Al₂O₃ é bastante similar à adsorção do mesmo composto em catalisadores Ni/MgO apesar dos diferentes percentuais de redução da fase metálica (o níquel depositado em alumina encontra-se praticamente todo reduzido) e isto invalida essa hipótese.

2 - A adsorção de H_2S em catalisadores de níquel suportado poderia gerar dois tipos de quebra da molécula de H_2S na superfície metálica: uma dissociação parcial e uma dissociação total, em proporções comparáveis, segundo o esquema:



A molécula de H_2S considerada como "ácida" deveria interagir de maneira mais forte com os catalisadores Ni/MgO e Ni/Al₂O₃ se aceitarmos, como no caso de Pt ou Ir (16), que parte das propriedades básicas do suporte são transferidas para o metal. Entretanto, em tal situação deveríamos ter uma adsorção do tipo dissociativa, total, no caso dos catalisadores Ni/MgO e Ni/Al₂O₃ e somente dissociação parcial no caso de catalisador Ni/SiO₂; isto é exatamente o contrário do observado nos nossos resultados experimentais, o que invalida essa hipótese.

3 - Uma adsorção dissociativa com uma ligação Ni-S e duas ligações Ni-H, implicando na existência de átomos de níquel muito ricos em elétrons, pode ser aventada como modelo, se bem que tal situação deveria ser notada também para as isotermas de adsorção de hidrogênio, o que não é o caso, e isto invalida essa possibilidade.

4 - Finalmente, o modelo retido por enquanto e que nos parece mais representativo dos fatos experimentais, ainda usa as propriedades "ácidas" do H_2S , permitindo uma adsorção do mesmo em sítios básicos do suporte. Várias citações de literatura mostraram a capacidade de adsorção de H_2S , em temperaturas baixas, por suportes tais como a magnésia e a alumina (17) (18). Assim, preconizamos um único modelo de adsorção de H_2S para catalisadores à base de níquel suportados, qual seja uma dissociação total, com um número de átomos de níquel afetados pela adsorção de uma molécula igual à 4; o eixo das abscissas, no gráfico nº 3, não representaria, simplesmente, o volume do composto adsorvido no metal, mas incluiria uma fração adsorvida no suporte não ativa magnéticamente e nesse caso os coeficientes de baixa de imantação por molécula de composto adsorvido determinados experimentalmente são aparentes.

Se aceitamos que o número de átomos de níquel afetados pela adsorção de uma molécula de H_2S em catalisadores à base de níquel, é o mesmo e vale $n_{H_2S} = 4$ qualquer que seja o suporte, os resultados de magnetismo nos permitem calcular, de maneira única, a fração de veneno no metal e a fração de veneno no suporte. Esta informação pode ser valiosa para quantificar as propriedades de tioreistência de catalisadores à base de níquel.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - DEN BESTEN, I.E. & Selwood, P.W. "The chemisorption of hydrogen sulfide, methyl sulfide and cyclohexene on supported nickel catalysts". J. Catal. 1, 93 - 102 (1962).
- 2 - SALEH, J.M. et alii "Interaction of hydrogen sulfide with nickel, tungsten and silver films" Trans. Faraday Soc. 57, 1771 (1961)
- 3 - NG, Chiang Fai & Martin, Guy Antonin. "Empoisonnement par le sulfure d'hydrogène des catalyseurs Ni/SiO₂ étudié par méthode magnétique et chimisorption du monoxyde de carbone" C.R.Acad.Sc.Paris, t.284, série C p.589 (1977)
- 4 - OLIPHANT, Joseph L. et alii "Chemisorption of hydrogen sulfide on nickel and ruthenium catalysts. 1. Desorption isotherms" J.Catal. 51, 229 - 242 (1978).
- 5 - ROSTRUP-NIELSEN, J.R. "Chemisorption of hydrogen sulfide on a supported nickel catalysts" J.Catal. 11, 220 - 227 (1968).
- 6 - AHMED, K. et alii "Mechanisms for thiophene poisoning of nickel catalysts: Effect of crystallite size" in Catalyst Deactivation 1987, B. Delmon and G.F. Froment (editors) Elsevier Sc. Publ. Amsterdam (1987) p.513
- 7 - MARTIN, Guy Antonin et alii "Etude du nombre d'états de chimisorption de H₂ sur divers catalyseurs Ni/SiO₂, en relation avec leur méthode de préparation" J.Chim.Phys., 66, 1682 (1969)
- 8 - MARTIN, Guy Antonin et alii "Chemistry of silica supported catalysts: preparation, activation and reduction" App. Catal., 1, 367, (1981)
- 9 - MARTIN, Guy Antonin & Imelik, Boris "Adsorption of hydrocarbons and various gases on Ni/SiO₂ catalysts studied by high field magnetic methods" Surface Science 42, 157 - 172, (1974).
- 10- TURLIER, Pierre et alii "Influence of the nature of the support on the reducibility and catalytic properties of nickel: evidence for a new type of metal support interaction" Appl. Catal., 19, 287 - 300 (1985).
- 11- HURST, Nicholas W. et alii "Temperature Programmed Reduction" Catal. Rev. Sci. Eng. 24, 233 - 309 (1982).
- 12- AMORIM DE CARVALHO, Marta Cristina et alii "Catalisadores de nióbio para desidrogenação de etanol" in 4º Seminário Brasileiro de Catalise - Canela RS, 1987, Rio de Janeiro, IBP, 1987 p.557
- 13- MILE, Brynmor et alii "The location of nickel oxide and nickel in silica supported catalysts: Two forms of "NiO" and the assignment of Temperature Programmed Reduction profiles" J.Catal. 114, 217-229 (1988).
- 14- ROMAN, A. & Delmon, B. "Promoter and carrier effects in the reduction of NiO/SiO₂" J.Catal. 30, 333-342 (1973).
- 15- DIETZ, R.E. & Selwood, P.W. "Effect of chemisorbed hydrogen on the magnetization of nickel", J.Chem.Phys. V.35, nº1, 270-281, (1961).
- 16- BARBIER, Jacques et alii "Thioresistance of supported metal catalysts: structure sensitivity of hydrogen sulfide adsorption on Pt/Al₂O₃; Ir/Al₂O₃ e Pt-Ir/Al₂O₃ catalysts", Appl. Catal., 19, 375-385 (1985).
- 17- FRETU, Roger, et alii "Iridium supported catalysts. Variation of the sulfur coverage with the nature of the carrier" No prelo para publicação in Catal.Letters.
- 18- NAGIPE DA SILVA, Paulo tese de doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon, 1986.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

CATALISADORES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS:
CONTROLE DE SELETIVIDADE NO CRESCIMENTO DE
CADEIA.

- . Heloisa de Araújo Lima¹
- . Adriano Lisboa Monteiro²
- . Michèle Oberson de Souza³
- . Roberto Fernando de Souza⁴

RESUMO

É descrita a utilização de complexos organometálicos à base de níquel contendo ligantes quelatantes do tipo P[∞]O como catalisadores de oligomerização de eteno. O controle de seletividade é realizado pela variação de parâmetros reacionais (pressão de eteno) permitindo a síntese seletiva de buteno-1 e hexeno-1. Os resultados são interpretados com base em modelo de crescimento normal de cadeia determinado pela razão (β) entre velocidade de propagação e velocidade de eliminação.

ABSTRACT

We report the utilization of nickel based organometallic complexes containing chelating P[∞]O ligands as ethylene oligomerisation catalysts. The selectivity control is obtained by changing the reaction parameters such as ethylene pressure, allowing the selective synthesis of 1-butene and 1-hexene. The results are explained using a normal chain growing model determined by the ratio (β) between propagation rate and elimination rate.

1. INTRODUÇÃO

As reações de oligomerização são assunto de grande interesse acadêmico e industrial na síntese de olefinas superiores lineares ou ramificadas (Jolly, 1982). As olefinas lineares são intermediárias chave para plastificantes, detergentes e uma variedade de produtos de química fina (Keim e

1. Engenheiro, COPESUL - Companhia Petroquímica do Sul.
2. Mestrando, Instituto de Química/UFRGS.
3. Doutor, Professora Visitante, Laboratório de Reatividade e Catalise, Instituto de Química/UFRGS.
4. Doutor, Professor Adjunto, Laboratório de Reatividade e Catalise, Instituto de Química/UFRGS.

e Col., 1982). As olefinas ramificadas encontram usos como plastificantes assim como em aditivos para aumento do índice de octanas de gasolinas (Chauvin e Col., 1982).

Apesar do volume impressionante de pesquisas realizadas neste campo da química, persiste a existência de limitações consideráveis sobre as classes de olefinas superiores passíveis de serem obtidas seletivamente (Wilke, 1974). Industrialmente, os grandes processos de oligomerização são:

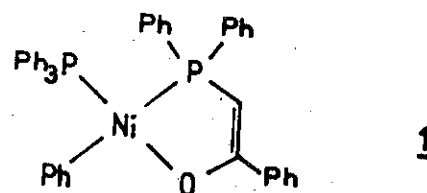
1 - DIMERSOL (do IFP, Instituto Francês do Petróleo), que realiza a dimerização/codimerização propeno/butenos, utilizando um sistema catalítico do tipo Ziegler a base de níquel. (Chauvin, 1970).

2 - SHOP (da Shell), que realiza a oligomerização linear, obtendo α -olefinas na faixa C_{10} - C_{20} , usando catalisadores organometálicos a base de níquel (Freitas e Gum, 1979).

Processos de menor penetração de mercado, mas que merecem ser citados, são o Alfabutol (produção de buteno-1, empregando catalisadores de titânio), os processos de catálise ácida (usando catalisadores heterogêneos de baixa seletividade) e processos correlatos como Alfen e Alfol, à base de complexos de alumínio (Weissermel, 1981).

Neste contexto o Laboratório de Reatividade e Catálise se propôs a estudar o controle do crescimento da cadeia carbonada visando a obtenção seletiva de novas faixas de olefinas com potencial de utilização industrial.

Para este estudo, escolhemos avaliar o comportamento de complexos à base de níquel contendo ligantes quelatantes $P^{\sim}O$, do tipo 1 (Keim, 1987).



Estes complexos são excelentes modelos de catalisadores de oligomerização dada sua seletividade em olefinas terminais lineares.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos os experimentos são realizados em atmosfera de argônio, utilizando técnicas de Schlenck. Os solventes são previamente secados sobre os agentes adequados e destilados imediatamente antes do uso.

ANÁLISES

Análises de espectroscopia IV são realizadas em espectrofotômetro Shimadzu IR408, as frequências estando calibradas em relação a filme de poliestireno. Análises de RMN são realizadas em espectrômetro VARIAN VXR 200 sendo os deslocamentos químicos calculados em relação ao TMS usado como referência a fração do solvente parcialmente deuturada. Análises de cromatografia gasosa dos produtos obtidos, são realizadas em cromatógrafo HP 5980 dotado de coluna capilar OV101, 50 metros, 0,25mm d.i. (L.M) com a programação: 30°C (7 minutos), aquecimento a 20°C/min até 130°C (4 minutos).

PREPARAÇÃO DO $C_{44}H_{36}OP_2Ni$ (1):

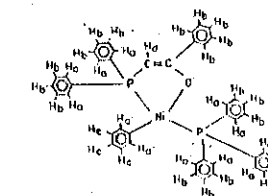
Uma solução de trifenilfosfina (3,62mmol) e benzoilmetileno-trifenilfosfina (3,63mmol) em tolueno (65 ml) é adicionada gota a gota a uma solução de $Ni(cod)_2$ (6,36mmol) (Schunn, 1974) em tolueno (30 ml) a 0°C e a mistura é agitada durante 24 horas à temperatura ambiente e 2 horas à 50°C. Após evaporação à seco, sob vácuo à 50°C, e recristalização com tolueno/n-hexano o composto 1 é obtido com rendimento de 60%.

A tabela 1 apresenta a caracterização do composto 1 por RMN 1H .

Tabela 1. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN 1H do complexo 1.

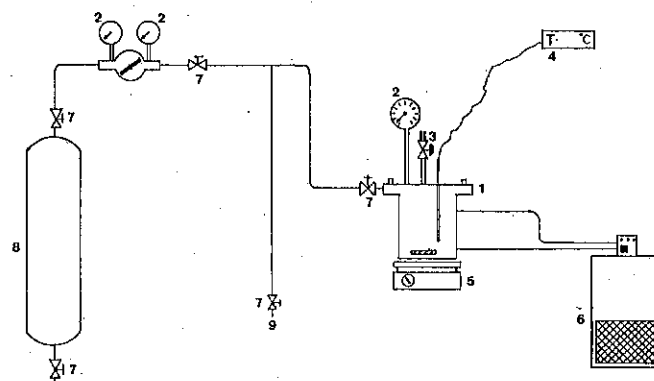
Próton ⁴	deslocamento químico(ppm)	multiplicidade ¹	intensidade ²
a, a'	7,5-7,8	m	12
b	7,0-7,3	m	20
c	6,5-6,7	m	3
d	5,28 ³	s	1

1. m - multiplete
s - singlete
2. integração do conjunto de sinais
3. Valor da literatura: 5,2 (Kowaldt, 1977)
4. Atribuição dos Prótons.



TESTES CATALÍTICOS

A avaliação de comportamento catalítico dos sistemas é realizada empregando um reator semi-contínuo do tipo Grignand (Souza, 1987), conforme a figura 1.



- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1. Autoclave | 6. Banho termo-criostático |
| 2. Manômetro | 7. Válvula agulha |
| 3. Válvula esfera | 8. Cilindro de etileno |
| 4. Medidor de temperatura | 9. Sistema de purga |
| 5. Agitador magnético | |

Figura 1. Reator semi-contínuo para oligomerização do etileno.

A autoclave em aço inoxidável dotada de camisa de vidro, com volume interno total de 100 ml é equipada com agitação magnética e controle de temperatura. A solução de catalisador é carregada na autoclave previamente purgada sob argônio, é injetado eteno (qualidade grau de polimerização) ao nível de pressão desejado e a temperatura é regulada por banho termostático. A final do tempo de reação desejado o sistema é resfriado para recuperação dos produtos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo descrito neste trabalho utilizou complexos de níquel com tendo ligantes quelatantes do tipo $P^{\sim}O$, conhecidos pela ação de restrição da capacidade isomerizante dos sistemas à base de níquel (Keim e Col., 1972 a-e).

A tabela 2 apresenta resultados típicos de comportamento catalítico em oligomerização do eteno empregando catalisadores formados "in-situ" ou pré-formados.

TABELA 1.

Teste Catalítico(nº)	1	2	3	4	5	6
Sistema Catalítico						
Ni(cod) ₂ (mmol)	0.35	0.34	0.35	0.35	0	0
P [~] O ¹ (mmol)	0.35	0.35	0.35	0.35	0	0
PPh ₃ (mmol)	0.70	0.70	0.70	0.70	0	0.35
1 (mmol)	0	0	0	0	0.35	0.35
Condições Reacionais						
Tempo(h)	6	6	6	6	6	6
Temperatura (°C)	50	50	50	30	50	50
Pressão de eteno (atm)	5	14	20	10	10	10
Produtos (g)						
	2.2	4.2	5.5	2.9	3.4	1.5
Número de Rotação ²	218.5	444.0	560.0	295.5	346.9	153.1
Frequência de Rotação ³	36.4	74.0	93.4	49.3	57.8	25.5
Distribuição de Produtos (% peso, [% terminal])						
C ₄	88 [95]	82 [95]	76 [98]	66 [99]	53 [79]	85 [97]
C ₆	12 [47]	16 [81]	19 [95]	32 [52]	29 [50]	15 [38]
C ₈	-	2	3.5 [95] ⁴	2	11 [63] ⁵	-
β	11.0	7.0	5.2	3.0	2.0	8.5

Solvente: tolueno, 30 ml

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1 Ph ₂ P-CH = CO(Ph) | 4 C ₈ ⁺ = 1,5% |
| 2 moles de eteno convertidos/mol níquel | 5 C ₈ ⁺ = 7% |
| 3 número de rotação/tempo (h ⁻¹) | |

Observa-se que o sistema catalítico, utilizando a baixas pressão e temperatura, conduz essencialmente à dimerização e trimerização do eteno ao contrário de seu comportamento em condições industriais (50-70 atm, 60-80°C onde ocorre a formação de olefinas na faixa C₁₀-C₂₀).

Na faixa de pressão estudada observa-se tendência de diminuição da quantidade de frações pesadas com a diminuição de pressão. A 20 atm são obtidos 19% de hexenos e 3,5% de octenos (exp.3) enquanto a 5 atm a fração de hexenos atinge somente 12% e os octenos encontram-se como traços (exp.1).

Além disto observe-se a manutenção da baixíssima taxa de isomerização, obtendo-se mais de 97% de seletividade em olefinas lineares terminais na fração C₄.

A alta atividade do sistema é caracterizada pelas frequências de rotação que atingem valores de $93,4h^{-1}$ (exp.3).

O comportamento catalítico comparável entre o sistema pré-formado (exp.6) e os sistemas formados "in situ" indica que a espécie precursora deve ser o complexo 1. Este complexo deve em seguida se transformar em hidreto de níquel, ativo em oligomerização (Wilke, 1988) (Tkachenko, 1983).

Tais resultados podem ser interpretados assumindo um mecanismo envolvendo um catalisador hidreto de níquel, como mostra a figura 2.

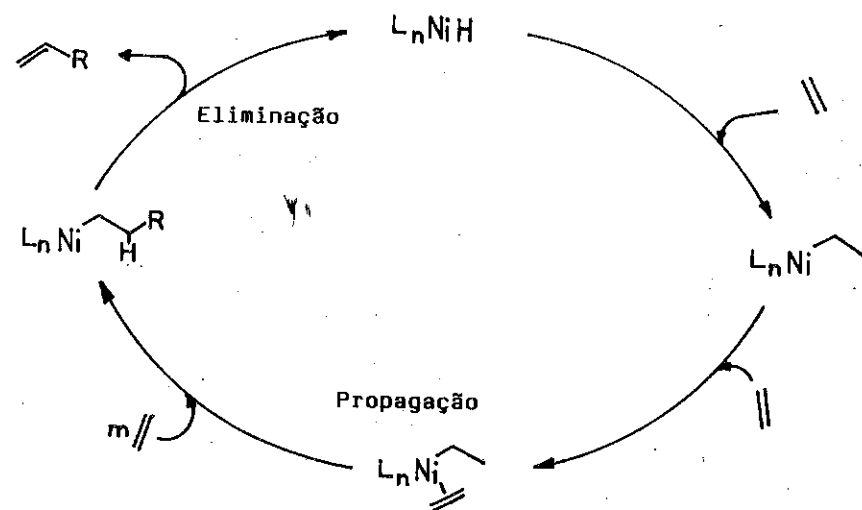


Figura 2. Mecanismo de oligomerização de olefinas catalisada por hidreto de níquel.

A distribuição de olefinas produzidas neste processo é uma distribuição normal, do tipo Schulz-Flory (Flory, 1940), no qual o crescimento de cadeia é determinado pelo fator β , definido como:

$$\beta = \frac{\text{velocidade de eliminação}}{\text{velocidade de propagação}}$$

sendo a distribuição ponderal de produtos dada por (Keim, 1983)

$$X_p = \frac{\beta}{(1+\beta)^p}$$

onde X_p é a quantidade de produtos com grau de polimerização p .

Assim sendo, o controle de tamanho de cadeia é efetuado pelo controle do fator β , o qual é determinado pela natureza do metal, seu estado

oxidação, pela natureza dos ligantes e pelos parâmetros reacionais. O controle do fator β de crescimento de cadeia é executado pela diminuição de velocidade de propagação já que esta é proporcional à pressão de eteno utilizada. A diminuição de pressão é sempre acompanhada pela diminuição de comprimento de cadeia (exp. 1 a 3). Procedimento análogo de controle de comprimento de cadeia pode ser obtido pela adição de ligante de fosfina (Keim, 1984).

4. CONCLUSÃO

A utilização dos compostos do tipo 1, contendo ligantes quelatantes P^O , permite a obtenção de sistemas catalíticos ativos em oligomerização de eteno conduzindo a dímeros, trímeros e tetrâmeros nas condições de trabalho suaves escolhidas (pressão: 5 a 4 atm, temp:30-50°C). Os produtos obtidos têm taxa de olefinas terminais da ordem de 97%, estritamente lineares.

O conjunto de resultados mostra a possibilidade de realização do controle de seletividade por variação das velocidades relativas de crescimento de cadeia (propagação) e de eliminação (fator β), usando como modelo o mecanismo envolvendo um catalisador hidreto de níquel.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, PRONAC-FINEP e COPESUL pelos auxílios concedidos ao desenvolvimento deste trabalho e ao Ministério de Relações Exteriores da França e Petrobrás pela concessão de bolsa de estudos.

BIBLIOGRAFIA

- Chauvin, Y. e Lefevre, G. em Ugo, R.(ed), "Aspects of Homogeneous Catalysis" Carlo Manfredi, Milão, 1970, 1.
- Chauvin, Y. e Col., Rev.Inst.Fr.Pétrol., 1982, 37, 639.
- Flory, P.J., J.Am.Chem.Soc., 1940, 62, 1561-1565.
- Freitas, E.R. e Gum, C.R., Chem. Eng.Prog., 1979,73.
- Jolly, P.W., em Wilkinson, G., Stone, F.G.A. e Abel, E.W., "Comprehensive Organometallic Chemistry", 1982, 8, 486.
- Keim, W. e Col., US Pat., 3,686,159, 1972 a.
- " US Pat., 3,635,937, 1972 b
- " US Pat., 3,644,563, 1972 c
- " US Pat., 3,647,914, 1972 d
- " US Pat., 3,647,915, 1972 e

- Keim, W., Kowaldt, F.H., Goddard, R. e Krüger, C., *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.* 1978, 17(6), 466-467.
- Keim, W., Behr, A. e Röper, M, em Wilkinson, G., Stone, F.G.A. e Abel, E.W., "Comprehensive Organometallic Chemistry", 1982, 5, 371. Pergamon Pres, Nova York.
- Keim, W. e Peuckert, M., *Organometallics*, 1983, 2, 594-597.
- Keim, W., *Anais da Acad. de Ciências de Nova York*, 1984, 191-200.
- Schunn, R.A., *Inorg.Synth*, 1974, 15, 5-9.
- Souza, R.F., Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1987.
- Kowaldt, F.H., Tese de Doutorado, Universidade de Bochun, 1977.
- Tkatchenko, I. e Col., 2º Congresso da Sociedade Francesa de Química, 1986, Paris, França.
- Tkatchenko, I. e Col., XIII GECOM, 1985, Strasburgo, França.
- Weissermel, K. e Arpe, H-J., "Chimie Organique Industrielle", 1981, Masson Paris.
- Wilke, G e Jolly, P.W., "The Organic Chemistry of Nickel", 1974, 1 e 2, Acad. Press, Nova York.
- Wilke, G., *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 1988, 27, 186-206.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

REAÇÃO DE METÁTESE DO UNDECILENATO DE METILA
USANDO WCl_6 COMO CATALISADOR

. Ione M. Baibich ¹
. Henri Rudler ²

RESUMO

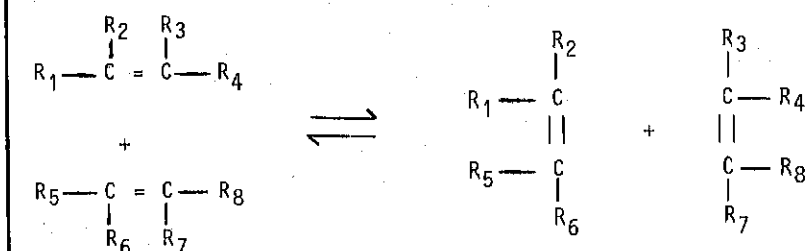
O novo sistema catalítico WCl_6 /PMHS, onde PMHS = polimetilhidrosiloxano foi testado na reação de metátese do undecilenato de metila. Os fatores de conversão encontrados são análogos aos encontrados na literatura para os sistemas $WCl_6/SnMe_4$ e WCl_6/Ph_2SiH_2 . A seletividade da reação é aproximadamente 100%.

ABSTRACT

A new catalytic system WCl_6 /PMHS (PMHS=polimethylhydrosiloxane) was tested in the metathesis reaction of 10-undecenoate methyl ester. The conversions obtained are similar to the ones for the systems $WCl_6/SnMe_4$ and WCl_6/Ph_2SiH_2 found in the literature. The reaction selectivity is approximately 100%.

1. INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas foi descoberta em 1964 na Phillips Petroleum Company por Banks e Bailey (1). Essa reação de desproporcionamento pode ser generalizada como:



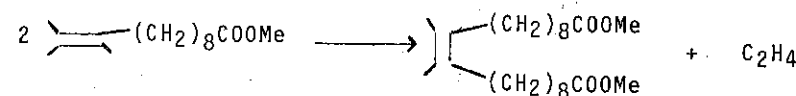
1. Química, PhD, Instituto de Química - UFRGS.
2. Químico, PhD, Laboratoire de Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, França.

A partir daí, esse tipo de reação abriu um novo campo muito importante na química de olefinas.

Industrialmente, a reação de metátese tem sido usada na interconversão de olefinas leves e síntese de olefinas específicas para o mercado químico, como, por exemplo, síntese do neohexeno (utilizado na indústria de perfumes) (2,3). A maioria dos trabalhos realizados com olefinas não-funcionalizadas utiliza como catalisador óxidos de Tungstênio e de Molibdênio (4). Catalisadores homogêneos como $WCl_6/AlEtCl_2$ começaram a se desenvolver em 1967 por Calderon e colaboradores (5) e por Zuech (6).

Apesar da importância da reação de metátese em olefinas funcionalizadas, que poderiam levar à síntese de derivados mono e difuncionais de hidrocarbonetos com estruturas bem definidas, não existe um sistema catalítico que funcione tão bem quanto para os alcenos não-substituídos (4, 7, 8). Geralmente, os grupos polares interagem com o catalisador envenenando-o. Sistemas apropriados utilizam principalmente WCl_6 ou Re_2O_7 e como co-catalisadores $SnMe_4$ (9-14). Recentemente, um novo sistema catalítico que utiliza silanos em vez de $SnMe_4$ foi descoberto por Levisalles e colaboradores (15).

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento de um novo co-catalisador para esses sistemas: polimetilhidrosiloxano (PMHS), $Me_3SiO(MeHSiO)_nSiMe_3$, $n \approx 35$. Este composto foi escolhido por ser conhecido como um bom agente redutor (15). Além disso, 50 g de PMHS custam 10 US dólares, enquanto que a mesma quantidade de Ph_2SiH_2 ou $SnMe_4$ custa 100 US dólares. A reação estudada foi:



2. PARTE EXPERIMENTAL

WCl_6 (590 mg) é introduzido em um reator sob argônio, seguido do éster (8,3 ml). A temperatura é ajustada em 50°C e a mistura agitada por 30 min. PMHS (0,42 ml) é então introduzido e a mistura aquecida a 75°C com agitação por 16 h. Depois de esfriada, a solução é tratada com NH_4OH , filtrada em celite 545 e extraída com éter. O produto pode ser separado do éster por cromatografia em coluna (5% éter etílico em éter de petróleo).

Os fatores de conversão foram estimados a partir das intensidades dos deslocamentos químicos em RMN de 1H dos hidrogênios da ligação dupla.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela abaixo estão os resultados encontrados neste trabalho e outros da literatura para comparação.

TABELA - Metátese do Undecilenato de Metila.
Catalisador: $WCl_6/PMHS$.

Co-catalisador	Relação Cat./Co-cat./Éster em Equivalentes	Fator de Conversão ⁺
PMHS	1 / 2 / 25	38
PMHS	1 / 2 / 50	24
PMHS	1 / 4 / 25	63
PMHS	1 / 4 / 50	30
$SnMe_4$ *	1 / 1 / 50	64
Ph_2SiH_2 *	1 / 4 / 50	62

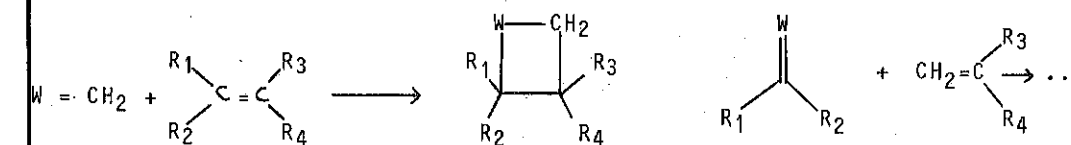
*Ref.15

⁺Fator de conversão = $([Ao] - [A])/[Ao]$, $[Ao]$ = concentração inicial do éster, $[A]$ = concentração final do éster obtida por RMN.

Verifica-se que os resultados são comparáveis aos encontrados na literatura para $SnMe_4$ ou Ph_2SiH_2 . Mesmo que a quantidade convertida do éster com o sistema $WCl_6/PMHS$ seja a metade da quantidade convertida com os sistemas $WCl_6/SnMe_4$ e WCl_6/Ph_2SiH_2 a sua utilização é plenamente justificável por fatores econômicos e pela facilidade de manuseio do PMHS volátil e menos tóxico que os outros co-catalisadores.

O mecanismo normalmente aceito para a reação de metátese é aquele envolvendo a formação de um metal carbeno e produção posterior de um metalociclo (4).

Para o sistema $WCl_6/SnMe_4$ há fortes evidências de 1 mecanismo desse tipo envolvendo uma ligação $W=CH_2$:



Para o sistema WCl_6 /Silano, foi verificado que o silano deve possuir ligações Si-H para que ocorra a reação de metátese (15). Também foi observado que ocorre uma transferência de hidrogênio do silano para o tungstênio. Mas, não foi possível comprovar se a função do Ph_2SiH_2 é somente reduzir o WCl_6 ou se um complexo silileno (em analogia ao complexo carbeno) é formado promovendo a reação de metátese.

Neste trabalho, como PMHS tem a ligação Si-H supõe-se que a atuação desse co-catalisador seja análoga aos silanos. De qualquer forma, a espécie ativa deve ser extremamente instável, pois se o catalisador e o redutor forem misturados, numa tentativa de isolar a espécie ativa, e o éster adicionado depois de 3h, somente traços do diéster são detectados.

As seletividades dessas reações podem ser consideradas como aproximadamente 100%. Um traço de um produto clorado foi isolado por cromatografia e seu espectro de RMN mostrou ser um produto da adição de HCl à ligação dupla.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o novo sistema catalítico WCl_6 /PMHS permite a metátese de olefinas funcionalizadas com a vantagem de fácil manuseio e importante do ponto de vista econômico.

5. REFERÊNCIAS

1. R.L. Banks e G.C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **3**, 170 (1964).
2. R.L. Banks, J. Mol. Catal., **8**, 269 (1980).
3. R.L. Banks, D.S. Banasiak, P.S. Hudson, J.R. Norell, J. Mol. Catal., **15**, 21 (1982).
4. Dragutan, A.T. Balaban, M. Dimonie, "Olefin Metathesis and Ring-opening Polymerization of Cycloolefins", Editura Academice e J. Wiley e Sons, 1985.
5. N. Calderon, M.Y. Chen, K.W. Scott, Tetrahedron Letters, **34**, 3327 (1967).
6. E.A. Zuech, Chem. Commun., 1182 (1968).
7. J.C. Mol, J. Mol. Catal., **15**, 35 (1982).
8. J.C. Mol e J.A. Moulijn, "Catalysis-Science and Technology", vol. 8, cap. 2, Springer-Verlang, Berlin, 1987.
9. P.B. Van Dam, M.C. Mittelmeijer and C. Boelhouwer, J. Chem. Soc., Chem.

Commun., 1221 (1972).

10. R. Nakamura, S. Fukahara, S. Matsumoto and K. Komatsu, Chem. Lett., 253 (1976).
11. J. Levisalles and D. Villemin, Tetrahedron, **36**, 3181 (1980).
12. J. Otton, Y. Colleville and J. Varagnat, J. Mol. Catal., **8**, 313 (1980).
13. M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole and F. Petit, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 521 (1979).
14. J.C. Mol and E.F.G. Woerlee, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 330 (1979).
15. J. Levisalles, H. Rudler, D. Cuzin e T. Rull, J. Mol. Catal., **26**, 231 (1984).
16. J. Lipowitz e S.A. Bowman, J. Org. Chem., **38**, 162 (1973).

HIDROGENAÇÃO DO CICLOHEXENO UTILIZANDO FERROCARBONILAS COMO CATALISADORES

.Ione M. Baibich¹
 .Regina Buffon²
 .Annelise E. Gerbase³

RESUMO

A irradiação UV-visível ($\lambda > 280\text{nm}$) de soluções de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ em tolueno, na presença de ciclohexeno e hidrogênio, promove a hidrogenação catalítica da olefina. Os resultados mostram uma atividade mais pronunciada do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ em relação aos outros catalisadores. Os resultados cinéticos obtidos são concordantes com o mecanismo conhecido na literatura para $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

ABSTRACT

The hydrogenation of cyclohexene promoted by UV-visible irradiation ($\lambda > 280\text{nm}$) in presence of $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ was studied. The results showed that $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ has a higher activity than the other catalysts. The kinetic results obtained agree with the mechanism known in the literature for $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

1. INTRODUÇÃO

Há poucos artigos publicados sobre reações de hidrogenação de olefinas na presença de ferrocarrbonilas, ao contrário das reações de isomerização de olefinas promovidas por esses catalisadores. A maioria dos trabalhos (1,2,3,4,5,6,7) concorda com o mecanismo proposto por Wrighton e colaboradores utiliza $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como catalisador. Neste trabalho, um estudo comparativo da atividade catalítica das tres carbonilas de ferro, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, na hidrogenação do ciclohexeno foi realizado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O $\text{Fe}(\text{CO})_5$ usado foi doado pela BASF, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ foram preparados de acordo com a literatura (8,9). Todos os solventes usados foram secos com sódio em atmosfera de nitrogênio.

As soluções foram preparadas de maneira a se obter concentrações 0,1M em ciclohexeno e 0,009-0,012M em átomos de Ferro.

- 1 Química, PhD, Instituto de Química-UFRGS.
 2 Química, Estudante de Doutorado, Lyon, França.
 3 Química, Mestre, Instituto de Química -UFRGS

Os cromatogramas foram feitos em um cromatógrafo a gás modelo CG 37-D equipado com detectores de ionização de chama. A coluna usada foi 10% OV 225 em cromosorb W-sil (2,5m x 1,8 polegadas). Espectros de Infravermelho foram obtidos com espectrometro SHIMADZU, IR-408. Para as reações fotoquímicas foi usada uma lâmpada de mercúrio Phillips HPL-n, 125w ($\lambda > 280\text{nm}$).

Os fatores de conversão foram estimados das áreas dos picos dos cromatogramas; os números de rotação foram calculados pela equação: $NR = (C_0 - C_A) / [M]$ onde C_0 é a concentração inicial de ciclohexeno, C_A é a concentração final e $[M]$ a concentração do metal e as frequências de rotação foram obtidas por $FR = NR/t$.

As constantes de velocidade foram determinadas por regressão linear das primeiras 4h de reação, que pode ser considerada de primeira ordem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fatores de conversão, números de rotação e frequências de rotação encontrados para a hidrogenação do ciclohexeno em temperatura abaixo ou igual a 0°C estão na Tabela I e Figuras 1 e 2.

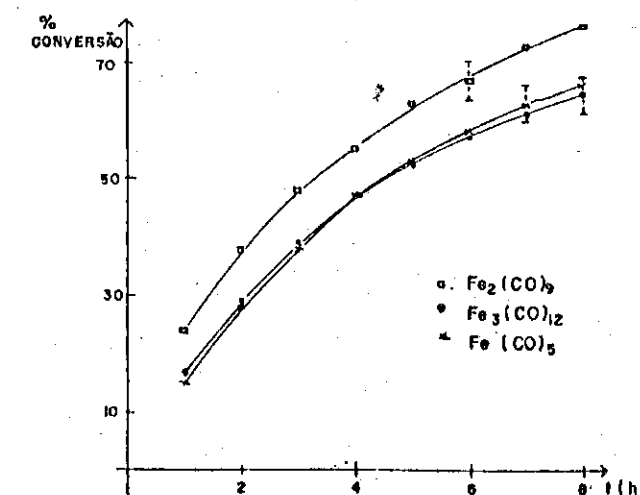


Figura 1 — Representação gráfica das percentagens de conversão médias para as reações fotoquímicas na presença de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, a $T \leq 0^\circ\text{C}$.

Tabela 1 — Valores médios para percentagem de conversão, NR e FR, para $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Tempo (horas)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$		$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	
	% Conv.	FR (h^{-1})	% Conv.	FR (h^{-1})	% Conv.	FR (h^{-1})
1	15,0	1,45	24,0	2,15	17,0	1,60
2	28,0	1,35	37,0	1,70	29,0	1,35
3	38,0	1,23	48,0	1,43	39,0	1,17
4	47,0	1,14	55,0	1,27	47,5	1,10
5	53,0	1,03	63,0	1,14	52,0	0,98
6	58,5	0,95	67,0	1,04	57,0	0,92
7	63,0	0,87	73,0	0,96	61,0	0,85
8	66,5	0,81	76,5	0,88	64,5	0,80

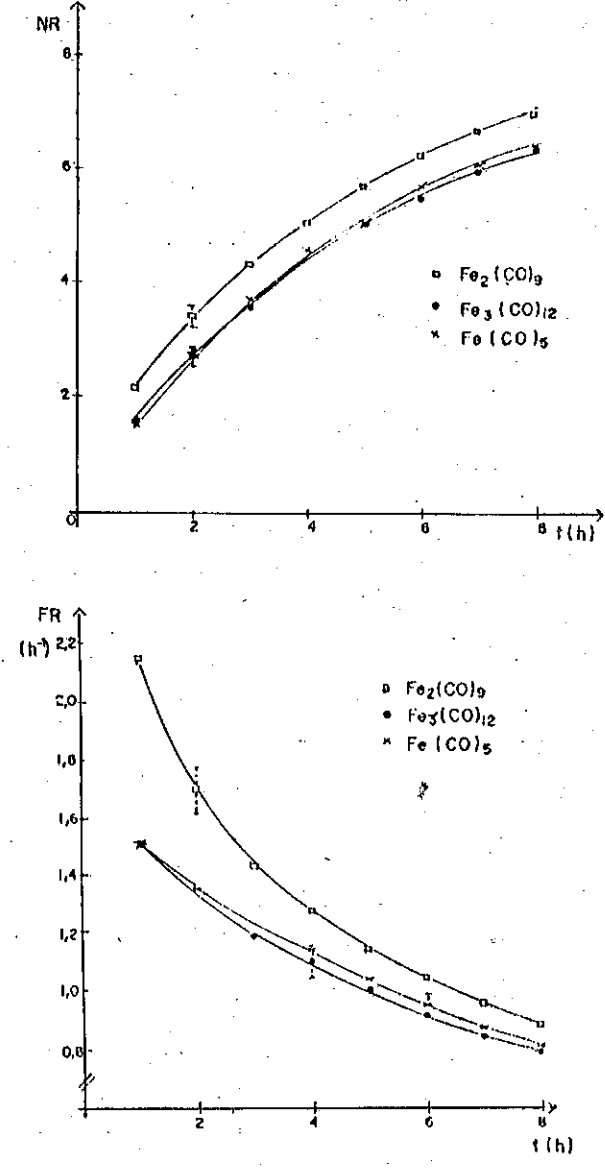


Figura 2 — Representação gráfica dos valores médios para a variação do número de rotação e frequência de rotação para as reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, na presença de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (x), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (u) e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (•), a $T \leq 0^\circ\text{C}$.

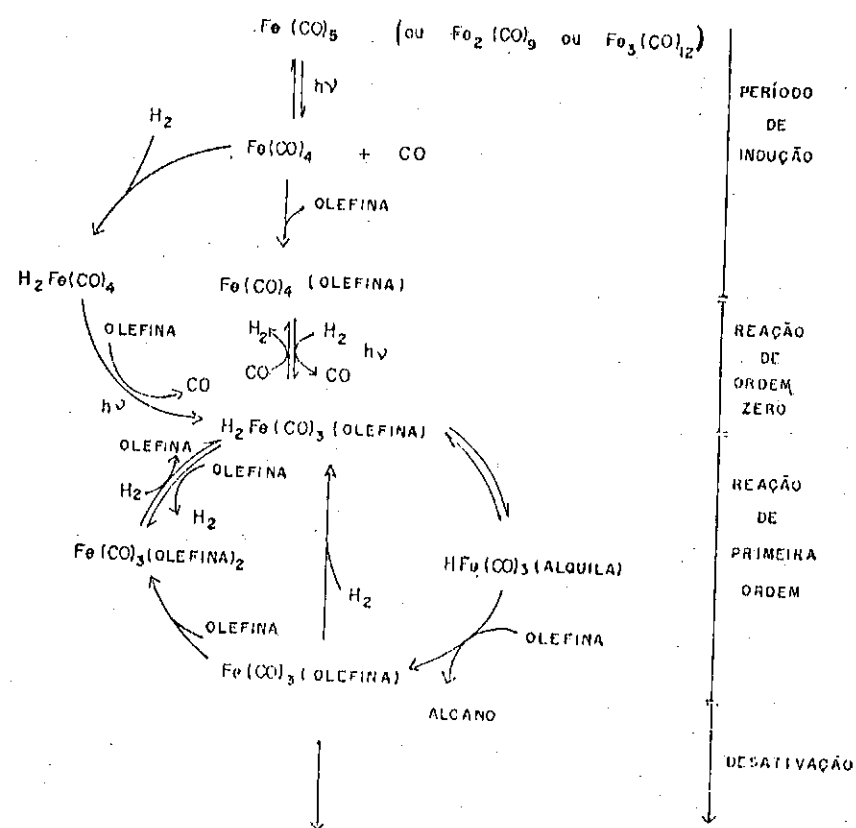
Os valores mostram que $Fe_2(CO)_9$ é mais ativo que as outras duas ferrocenilas as quais têm resultados similares.

As constantes de velocidade aparente encontradas foram $0,182 \pm 0,009$, $0,157 \pm 0,008$ e $0,150 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ para $Fe_2(CO)_9$, $Fe(CO)_5$ e $Fe_3(CO)_{12}$ respectivamente.

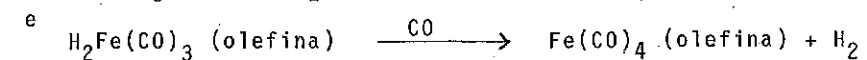
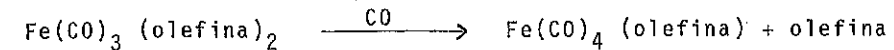
Todas reações quando irradiadas apresentaram uma coloração vinho, mesmo na ausência de hidrogênio. Cristais foram isolados em uma linha de vácuo a -196°C . Contudo, quando aquecidos, se decompuseram.

Os espectros de Infravermelho das soluções mostraram a formação de $Fe(CO)_4$ (ciclohexeno) que sabe-se é amarelo.

Este resultado está de acordo com Wrighton (2) que sugerem um mecanismo que envolve esse intermediário (esquema abaixo).



As espécies $Fe(CO)_3(olefina)_2$ ou $H_2Fe(CO)_3(olefina)$ que fazem parte do ciclo catalítico não foram detectados provavelmente por causa da rapidez das seguintes reações:



Na figura 3 é observado que depois do período de indução (5 min) há um período que a reação segue ordem zero e depois de 1h muda para primeira ordem.

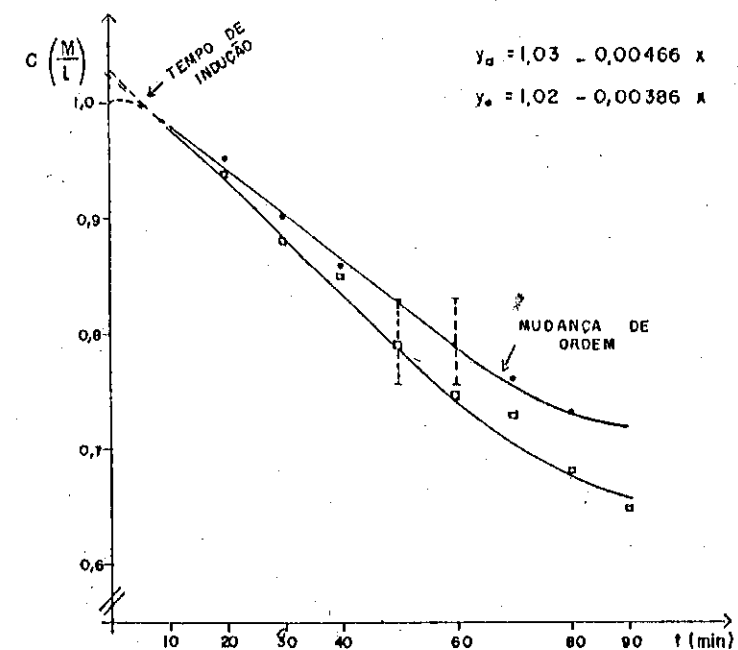


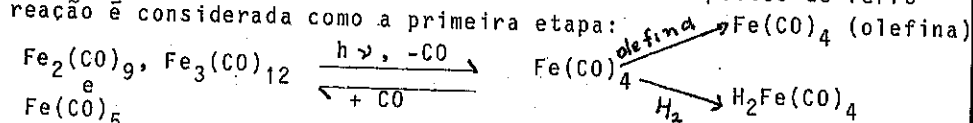
Fig. 3 — Representação gráfica normalizada ($t = 0,13$) da variação da concentração de ciclohexeno em função do tempo, para reações de hidrogenação fotoquímica a $T \leq 0^\circ\text{C}$, na presença de $Fe_2(CO)_9$ (o) e $Fe_3(CO)_{12}$ (•).

$$k_{Fe_2(CO)_9} = -0,00466 \times 0,13 = 6,06 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{Fe_3(CO)_{12}} = -0,00386 \times 0,13 = 5,02 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

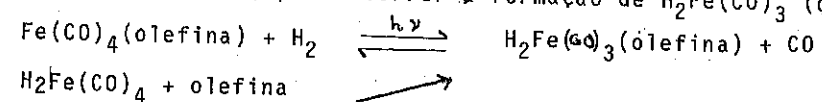
A existência de 1 período de indução é consistente com um mecanismo onde há perda de CO ou desproporcionamento do "cluster". Na etapa seguinte, onde a reação segue ordem zero, a espécie cataliticamente ativa está sendo formada. Finalmente, a reação segue a primeira ordem.

Considerando o mecanismo proposto por Wrighton e Schroeder (2) para $\text{Fe}(\text{CO})_5$, o período de indução corresponde a formação de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (olefina) ou $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$. Neste trabalho, para os tres compostos de ferro esta reação é considerada como a primeira etapa:



Como essas duas espécies não são consideradas ativas para hidrogenação de olefinas, durante o tempo que estão sendo formadas não há reação propriamente dita.

Na etapa seguinte, pode ocorrer a formação de $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (olefina):



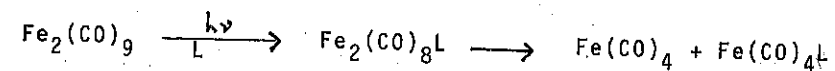
Assim, a hidrogenação começa com a formação de $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (olefina). Consequentemente, o período em que a reação 7 segue ordem zero corresponde a formação dessa espécie. O mecanismo geral, segue o esquema já descrito.

A maior atividade para $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ não é totalmente clara. Pode ser atribuída a uma formação mais efetiva da espécie $\text{Fe}(\text{CO})_4$ pelo $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Isto é confirmado pelo fato que $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{L}$ fotoquimicamente dá $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ que subsequentemente se decompõe a $\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ as quais fazem ambas parte do ciclo catalítico (10).

4. CONCLUSÕES

A irradiação UV-visível ($\lambda > 280\text{nm}$) de soluções de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ e ciclohexeno sob Hidrogenio promove a hidrogenação da olefina. Os espectros de Infravermelho identificaram $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (ciclohexeno) (2080 e 1960 cm^{-1}). Contudo, essa espécie e também $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (olefina)₂ não podem ser responsáveis pela coloração vinho, pois são amarelas.

A maior atividade para $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ foi atribuída a maior facilidade de formar espécies $\text{Fe}(\text{CO})_4$ através da reação



4. REFERÊNCIAS

- FRANKEL, E.N.; EMKEN, E.A.; PETERS, H.M.; DAVISON, V.L. e BUTTERFIELD, R.O., *J.Org.Chem.*, **29**, 3292 (1964).
- SCHROEDER, M.A. e WRIGHTON, M.S., *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 551 (1976).
- MITCHENER, J.C. e WRIGHTON, M.S., *J.Am.Chem.Soc.*, **103**, 975 (1981).
- STERNBERG, H.W.; MARKBY, R. e WENDER, I., *J.Am.Chem.Soc.*, **79**, 6116 (1957).
- KRUSIC, P.J.; SAN FILIPPO, J., Jr.; HUTCHINSON, B., HANCE, R.L. e DANIELS, L.M., *J.Am.Chem.Soc.*, **103**, 2129 (1981).
- KRUSIC, P.J.; JONES, D.J. e ROE, D.C., *Organometallics*, **5**, 456 (1986).
- WUU, Y.M.; BENTSEN, J.G.; BRINKLEY, C.G. e WRIGHTON, M.S., *Inorg. Chem.*, **26**, 530 (1987).
- BRAYE, E.H. e HÜBEL, W., *Inorg.Synth.*, **8**, 178 (1966).
- Mc. FARLANE, W. e WILKINSON, G., *Inorg.Synth.*, **8**, 181 (1966).
- G.L. Geoffroy e M.S. Wrighton, "Organometallic Photochemistry" Academic Press, 1979, pg.152.

OBTENÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO A PARTIR DO ETANOL

- . Lucia Gorenstin Appel¹
- . Sônia Elisa de Carvalho Pereira¹
- . Zenaide Guimarães¹
- . Caetano Moraes²

RESUMO

Foi estudada a influência das condições de pré-tratamento na performance dos catalisadores de paládio suportado em alumina empregados na oxidação direta do etanol à ácido acético. Verificou-se que catalisadores reduzidos em temperaturas mais baixas são mais ativos e seletivos. Foram realizados, também ensaios visando conhecer o sistema de reações envolvido. Pode-se determinar que o acetaldeído é o intermediário tanto na obtenção do ácido acético como na formação do acetato de etila e que a oxidação do etanol e do acetaldeído é realizada pelo oxigênio quimissorvido no catalisador.

ABSTRACT

The influence of pre-treatment conditions on the performance of palladium catalysts supported on alumina, used in the direct oxidation of ethanol to acetic acid, was studied. It was found that catalysts reduced at lower temperatures present greater activities and selectivities. Tests concerned with the reactions involved were performed and it was possible to determine that acetaldehyde is the intermediate to produce both acetic acid and ethyl acetate and also that the oxidation of ethanol and of acetaldehyde is due to the oxygen chemisorbed on the catalyst.

1. INTRODUÇÃO

O processo tradicionalmente utilizado na produção de ácido acético no Brasil, compreende duas etapas. Inicialmente é sintetizado o acetaldeído através da desidrogenação do etanol e em seguida, o acetaldeído é oxidado a ácido acético. Trata-se de um procedimento já bastante dominado do ponto de vista tecnológico, no entanto cabe ressaltar que a primeira etapa ainda apresenta uma série de inconvenientes a nível do catalisador.

A disponibilidade de um processo de obtenção de ácido acético diretamente a partir do etanol em uma única reação certamente proporcionará a

¹ Pesquisadores do Instituto Nacional de Tecnologia da Secretaria Especial de Ciência e Tecnologia.

² Professor Adjunto da Escola de Química - UFRJ.

diminuição dos custos de produção e de investimento em relação ao processo clássico, além de valorizar uma matéria prima abundante no país.

A literatura técnica referente ao assunto é extremamente escassa, principalmente, no âmbito da catálise heterogênea. São disponíveis algumas patentes do início do século que utilizavam catalisadores à base de cobre. (1) (2)

Trabalhos mais recentes empregam metais nobres, mais especificamente o paládio. (3).

Este trabalho trata da obtenção de ácido acético diretamente a partir do etanol, via oxidação seletiva, empregando catalisadores à base de paládio. O objetivo é gerar informações à nível do pré-tratamento dos mesmos, bem como apresentar estudo sobre o sistema de reações envolvidas no processo.

2 - METODOLOGIA

Foram utilizados catalisadores à base de paládio suportado em γ - Al_2O_3 com teores de metal variando entre 0,2 e 5%, obtidos em laboratório, empregando-se técnica convencional de impregnação, descrita detalhadamente em (4).

A reação foi processada em um micro-reator dinâmico, com admissão de reagente por sistema de saturadores, onde o gás de arraste é o ar sintético que também é o agente oxidante da reação. A análise química foi realizada por um cromatógrafo em linha, com automação na injeção e no tratamento dos dados. O sistema dispõe de dois detectores.: FID E DCT e as análises foram realizadas empregando-se coluna PORAPAK QS para determinação de eteno, acetaldeído, etanol, acetato de etila e ácido acético e peneira molecular para os gases envolvidos no processo.

As condições experimentais utilizadas foram as seguintes: temperaturas entre 30-200°C, tempo de contato 0,08 a 0,42g.s.ml⁻¹, relação etanol/ar igual a 0,03, abaixo do limite inferior de explosividade, diluição 1/4 com carborundum, pressão atmosférica, massa do catalisador entre 200 e 400mg. Nestas condições foram realizados ensaios visando verificar a influência dos fenômenos de transporte nos dados gerados. Os resultados obtidos mostram que de fato estava-se em regime cinético.

A caracterização do suporte envolveu a determinação da estrutura cristalina através de espectrometria de difração de raios-X e a medida de área superficial. O teor de paládio presente no catalisador foi obtido

através de técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Para medida de área metálica dos catalisadores, foi utilizado sistema desenvolvido no laboratório de catálise do INT, que utiliza a técnica dos múltiplos pulsos, descrita detalhadamente em (5). As medidas de quimissorção foram realizadas a 90°C, evitando assim a formação de hidretos de paládio, conforme proposta de BENSON.⁽⁶⁾

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo da influência do pré-tratamento na performance dos catalisadores.

Inicialmente definiu-se dois tipos de pré-tratamento: o primeiro consistiu na calcinação do precursor logo após a etapa de secagem, em mufla aerada a uma temperatura de 420°C por 4 horas; o segundo consistiu em reduzir o mesmo precursor através da passagem de um fluxo de H₂ (30ml/min) em idênticas condições de tempo e temperatura às utilizadas na calcinação.

Os catalisadores assim obtidos foram testados na temperatura de 144°C, com tempo de contato de 0,9s, e nas demais condições descritas no item 2.

Conforme pode-se observar na fig. 1, a performance do catalisador calcinado foi se modificando ao longo do tempo, podendo-se notar um forte decréscimo na seletividade do acetaldeído e o aparecimento do ácido acético somente 5 horas após o início do ensaio; a estabilização do catalisador somente foi atingida após 20 horas de corrida. No caso do catalisador reduzido, verificou-se a estabilização imediata do catalisador. (vide figura 2). O comportamento do catalisador oxidado pode ser creditado ao fato dele estar oxidando o etanol e sendo reduzido por este, alterando assim constantemente os sítios de paládio. Aparentemente coexistem sítios oxidados e reduzidos, que apresentam comportamentos distintos face a oxidação do etanol, e cujo teor se altera ao longo do tempo de corrida, modificando assim continuamente a seletividade do catalisador frente a oxidação do etanol. A estabilização só é atingida quando se completa a redução de todo o paládio presente no catalisador. Pode-se admitir que no caso dos sítios oxidados a reação se passa por um mecanismo de Mars and Van Krevelen onde a etapa de reoxidação do metal é muito lenta ou de fato não existe.

Com o objetivo de determinar a influência da temperatura de redução na performance dos catalisadores, foram pré-tratados catalisadores nas

seguintes temperaturas: 100, 200, 300 e 420°C, durante 4 horas, empregando-se vazão de 3,4ml/min de hidrogênio. Estes catalisadores foram testados nas condições descritas no item 2, os resultados obtidos são apresentados na figura 3, 4, 5, 6. A influência da temperatura de redução na seletividade para acetaldeído, acetato de etila e ácido acético é pequena. Os resultados obtidos serão discutidos no item seguinte.

A conversão obtida numa dada reação está ligada diretamente a atividade de global do catalisador que pode ser definida neste caso como número de moles de etanol transformados por unidade de tempo e também como o produto da atividade (de cada sítio) pelo número total de sítios. Considerando-se a figura 3, verifica-se que a atividade global aumenta com a diminuição da temperatura de redução. Na figura 7, pode-se observar que apesar dos desvios oriundos do erro experimental envolvido, a atividade independe da temperatura de redução. A tabela 1 apresenta a medida de área metálica destes catalisadores em função da temperatura de redução. Observa-se que o aumento da temperatura de redução gera um processo de sinterização do paládio, fenômeno semelhante ao descrito por RIECK (7) para catalisadores de Pd/SiO₂.

TABELA 1

Temp. de redução (K)	Área metálica m ² /g
373	0,96
473	0,70
573	0,55
693	0,48

A partir destes dados podemos inferir que os catalisadores tratados à temperatura de redução mais baixa apresentam conversões maiores porque dispõem maior área ativa ou maior número de sítios ativos.

3.2. O sistema reacional

Na figura 8, observa-se a evolução da seletividade dos produtos da reação em função da temperatura, o que fornece informações sobre o próprio sistema reacional. Pode-se notar que o comportamento do acetaldeído é típico de um intermediário da reação, o qual gera como produtos finais o ácido acético e o acetato de etila. O decréscimo na seletividade do ácido observado a partir de 180°C é consequência da sua queima total. A queda na seletividade do acetato de etila, observada a partir de 100°C possivelmente é fruto da competição deste com o ácido acético pelo mesmo intermediário sendo a formação deste último favorecida com o aumento da temperatura da reação.

Estas informações possibilitam a interpretação dos resultados referentes à variação da seletividade com a temperatura de redução (figuras 4,5,6). Nos sistemas que envolvem reações em série, como neste caso, a atividade influencia diretamente a seletividade. Sendo assim catalisadores mais ativos na oxidação do etanol são menos seletivos em acetaldeído porque transformam mais rapidamente acetaldeído em ácido e acetato, sendo estes catalisadores mais seletivos em ácido acético. No caso do acetato de etila estas observações não são válidas pois esta substância não é obtida através de um sistema de reações em série, conforme será apresentado a seguir.

Com o objetivo de gerar informações que possibilitem a descrição das etapas envolvidas neste processo, foram realizados os ensaios apresentados na tabela 2. Todos os testes foram feitos a 80°C, e as demais condições empregadas foram aquelas descritas no item 2.

TABELA 2

ENSAIO	REAGENTES	CATALISADOR	PRODUTOS
1	etanol + nitrogênio	Pd/Al_2O_3	-
2	acetaldeído + oxigênio + nitrogênio	Pd/Al_2O_3	ácido acético Sel= 100%
3	ácido acético + etanol + nitrogênio	$\alpha-Al_2O_3$	-
4	acetaldeído + nitrogênio	Pd/Al_2O_3	-
5	etanol + acetaldeído + nitrogênio	$\alpha-Al_2O_3$	-
6	etanol + acetaldeído + nitrogênio + oxigênio	$\alpha-Al_2O_3$	ácido acético Sel= 35% acetato de etila-Sel=1%

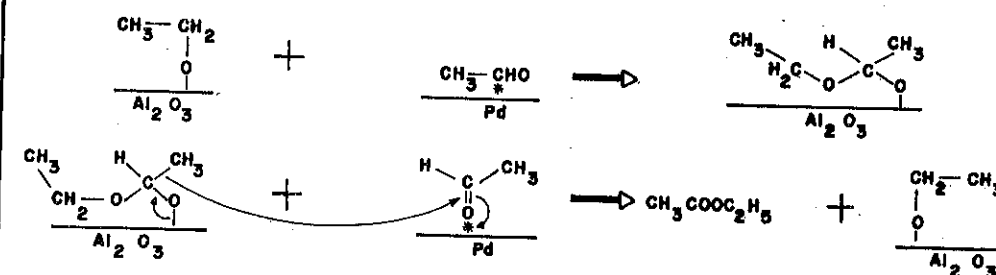
O objetivo do ensaio 1, foi verificar se o acetaldeído poderia ser gerado na ausência de oxigênio. Os resultados demonstraram que não é possível sintetizar o acetaldeído nestas condições. A oxidação do etanol depende do oxigênio adsorvido, como agente oxidante, uma vez que o paládio, não exerce esta função, pois já se encontra no meio reacional reduzido. O ensaio 2, teve como meta determinar se de fato o acetaldeído é o intermediário na obtenção de ácido acético. Os resultados obtidos comprovaram

a hipótese e concordam com os dados gerados por Glaser et alii (8) na obtenção de ácido acético a partir do acetaldeído com o catalisador a base de paládio suportado. Não foi observada a formação de acetato de etila. A oxidação do acetaldeído deve ser realizada pelo oxigênio quimissorvido pelo mesmo motivo apresentado acima.

Os testes 3,4, 5 e 6, tiveram como meta a determinação da origem da formação do acetato de etila. Três hipóteses foram levantadas: a esterificação do ácido acético pelo etanol, a reação de condensação de moléculas de acetaldeído e finalmente a reação do acetaldeído com o etóxido adsorvido.

A esterificação foi proposta tendo como base o conhecimento da ocorrência desta reação em fase vapor (9) e o fato da presença da Al_2O_3 como suporte com características ácidas necessárias a reação. Os resultados obtidos no ensaio 3 mostram que nestas condições não há formação de acetato via esterificação. Este resultado poderia ser também inferido a partir da figura 1, onde se observa uma região de formação de acetato de etila sem a presença do ácido. O ensaio 4, demonstra que nas condições experimentais empregadas o acetato de etila não é gerado via reação de Tischenko (10), ou seja pela condensação de duas moléculas de acetaldeído. Os ensaios 5 e 6, tratam da reação do acetaldeído e do etóxido (obtido por adsorção dissociativa do etanol), via hemiacetal, mecanismo proposto por Wachse Madix (11) e Louis et alii (12), para o caso da formação de formiato de metila, via oxidação do metanol, empregando-se nestes casos catalisadores a base de prata e molibdênio respectivamente. Correlacionou-se o etanol ao metanol, devido a grande semelhança destas substâncias no que se refere ao comportamento químico. Conforme pode-se verificar no caso do ensaio 6 gerou-se acetato de etila, ácido acético, acetaldeído. A formação do acetato de etila neste caso mostra a possibilidade da geração desta substância via reação acetaldeído-etóxido. No entanto, a seletividade obtida é inferior a gerada pelo Pd/Al_2O_3 , o que pode ser considerado como um indicador da participação dos sítios de paládio nesta reação. O ensaio 5, não gerou quaisquer produtos, possivelmente este fato pode ser creditado a não interação acetaldeído com suporte na ausência de oxigênio.

O exposto permite propor que a formação do acetato na reação propriamente dita segue o esquema apresentado abaixo, onde o acetaldeído é adsorvido pelo paládio e esta etapa da reação se processa na interface entre o cristalito e o suporte.



4. CONCLUSÃO

O estudo das condições de pré-tratamento indicam que: a) catalisadores reduzidos em torno de 200°C são mais ativos (atividade global) e seletivos em ácido acético; b) o oxigênio empregado no processo oxidativo é o quimissorvido e não da rede cristalina como acontece nas reações de oxidação orientadas pelo mecanismo de Mars e Van Krevelen.

A partir dos dados aqui apresentados pode-se propor as seguintes etapas para a oxidação do etanol: inicialmente o etanol é oxidado a acetaldeído e este dispõe então de três opções: a) dessover, gerando acetaldeído como sub produto da reação; b) reagir como o etóxido quimissorvido formando o acetato de etila; c) reagir com oxigênio quimissorvido formando ácido acético. A geração de eteno e gás carbônico é bastante pequena nas condições experimentais empregadas.

Com o objetivo de confirmar o mecanismo proposto acima pretende-se realizar ensaios empregando-se técnicas de análise de superfície "in situ".

5. BIBLIOGRAFIA

- 1) ESTADOS UNIDOS. 1.911.315. Process for the manufacture of acetic acid. 1931. 5p.
- 2) ESTADOS UNIDOS. 2.165.428. Catalysts for producing aliphatic acids and process for producing them.
- 3) SANTANA. M.H.A., Moura, J.C. Estudo da oxidação do etanol a ácido acético - faixa de operação e desempenho de catalisadores de paládio suportados, In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 7º, Rio de Janeiro, 1986. 17p. (separata).
- 4) BRASIL, PI 8901776. Obtenção e pré-tratamento de um catalisador à base de paládio, bem como para o processo de preparação de ácido acético. 1989. 12p.

- 5) APPEL, L.G. et alii. Medida de área metálica-técnica de pulso. In - formativo do INT. Rio de Janeiro, 20 (42): 28-30. maio/dez. 1988.
- 6) BENSON, J.E. et alii. Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas. Journal of Catalysis. 30, 146-153, 1973.
- 7) RIECK, J.S., BELL, A.T. The influence of dispersion on the interactions of H₂ and CO with Pd/SiO₂. Journal of Catalysis. 103, 46-54, 1987.
- 8) BRASIL. 198056. Processo para a fabricação de ácidos carboxílicos. 1968, 12p.
- 9) VENKATESWARLU, C. et alii. Vapor-phase catalytic esterification of ethyl alcohol with acetic acid. Industrial and Engineering Chemistry. 50 (6): 973-978. 1958.
- 10) HESTER, A.S., Himmler, K. Chemicals from acetaldehyde. Industrial and Engineering Chemistry. 51 (12): 1424-1430, 1959.
- 11) WACHS, I.E., Madix, R.J. The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst. Surface Science, 76: 531-558, 1978.
- 12) LOUIS, C. et alii. Catalytic properties of sílica-suportado molybdenum catalysts in methanol oxidation: the influence of molybdenum dispersion. Journal of Catalysis. 109: 354-366. 1988.

Os autores agradecem a Alexandre de Castro Leiras Gomes e Paulo Roberto da Silva Medeiros pela colaboração na parte experimental do trabalho.

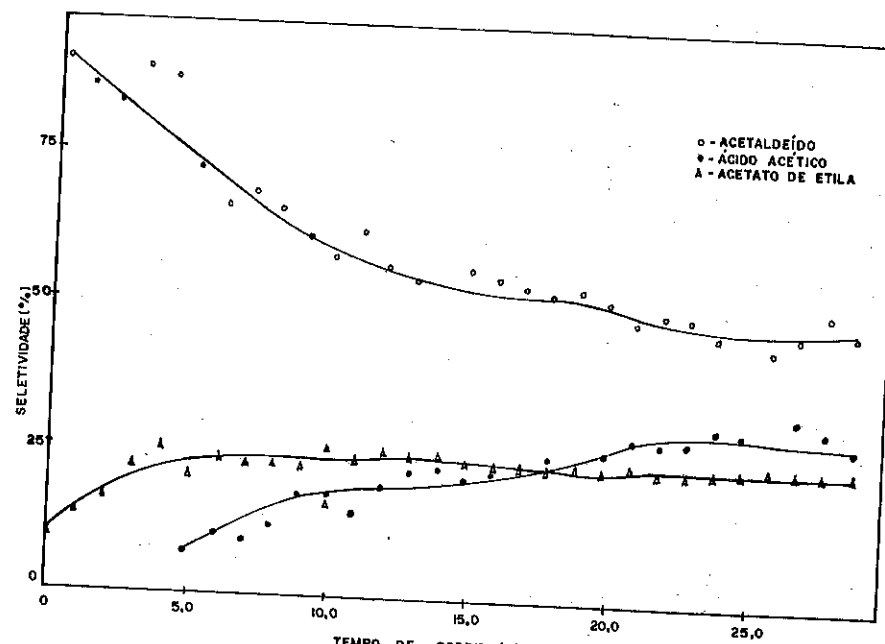


Figura 1 - Estabilidade do catalisador 0,7 % Pd - Al₂O₃ calcinado

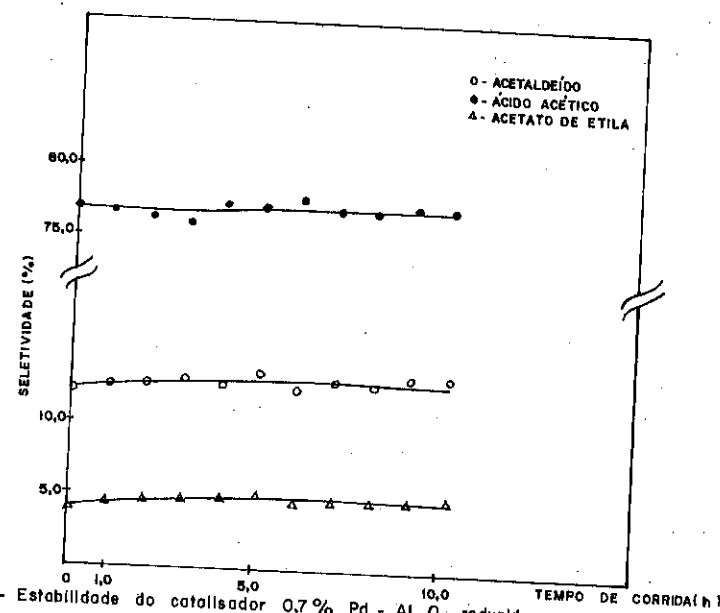


Figura 2 - Estabilidade do catalisador 0,7 % Pd - Al₂O₃ reduzido

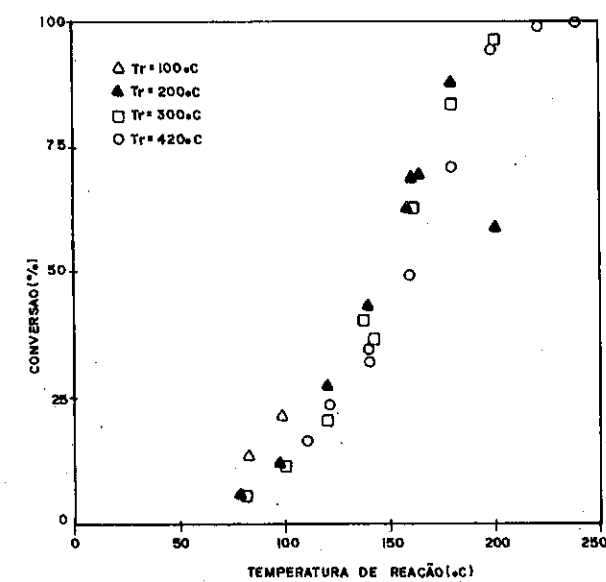


Figura 3 - Efeito da temperatura de redução do catalisador 0,7 % Pd - Al₂O₃ na conversão.

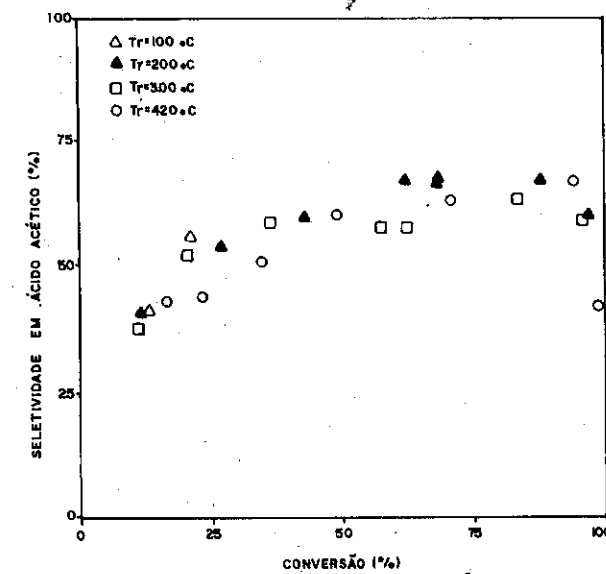


Figura 4 - Efeito da temperatura de redução do catalisador 0,7 % Pd - Al₂O₃ na seletividade em ácido acético

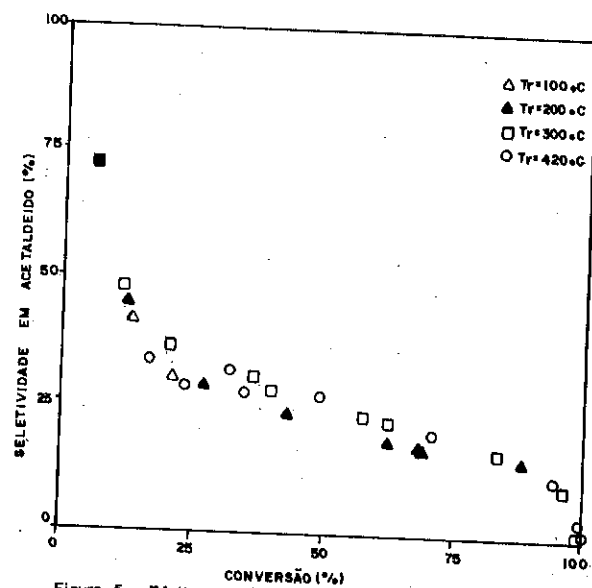


Figura 5 - Efeito da temperatura de redução do catalisador 0,7% Pd - Al₂O₃ na seletividade em acetaldeído

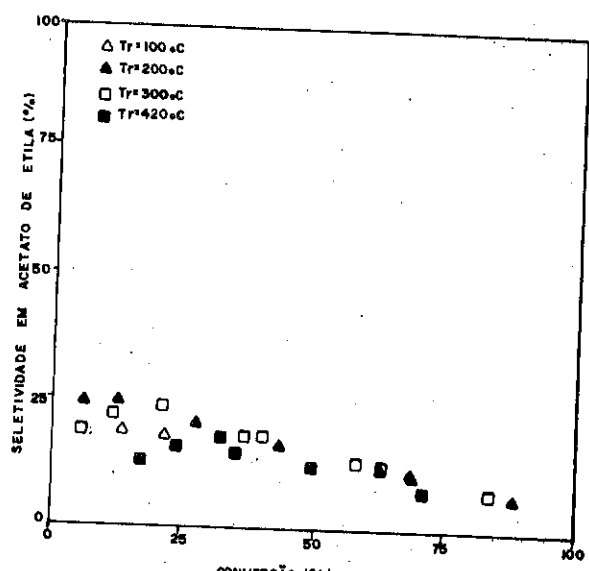


Figura 6 - Efeito da temperatura de redução do catalisador 0,7% Pd - Al₂O₃ na seletividade em acetato de etila

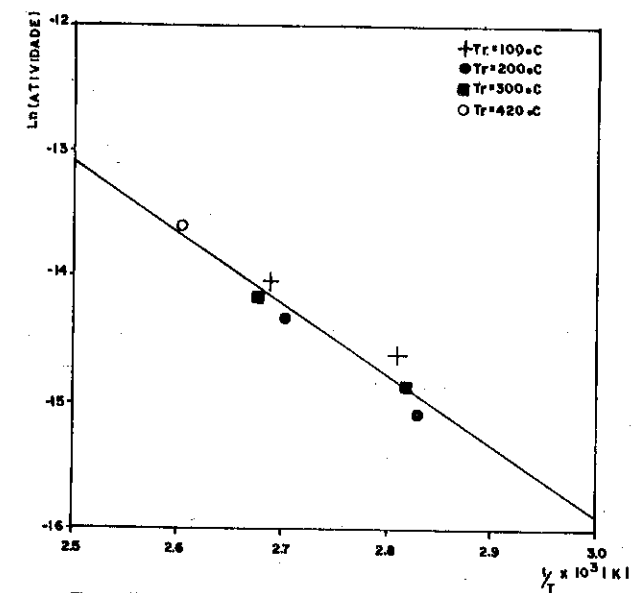


Figura 7 - Diagrama de Arrhenius para o catalisador 0,7% Pd - Al₂O₃ reduzido a várias temperaturas.

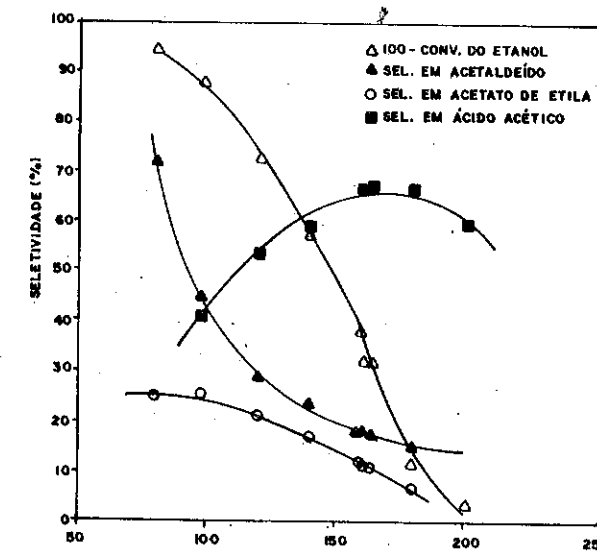


Figura 8 - Conversão e seletividade em função da temperatura Catalisador 0,7% - Pd - Al₂O₃

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE
MOLIBDÊNIO E SUA INFLUÊNCIA NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO METANO

- . Ruth Mara Souza Ramos¹
- . Lucia Gorenstin Appel¹
- . Sonia Elisa de Carvalho Pereira¹
- . Mitsukimi Tsunoda²
- . Fernando Wypych³

RESUMO

Foram realizados diversos ensaios visando comparar o comportamento de catalisadores à base de molibdênio suportados em sílica preparados pelas técnicas de impregnação e de ancoragem. Pode-se observar que o molibdênio sublimado durante a reação não influencia na performance dos catalisadores e que a técnica de ancoragem não contribui para um aumento de rendimentos em formaldeído. Os resultados obtidos com catalisadores contendo molibdênio, sugerem que a adsorção do metano ocorre nos sítios ácidos da sílica.

ABSTRACT

In order to compare the performance of catalysts based on molybdenum supported on silica, experiments were carried out with catalysts prepared by grafting and impregnation. Grafted catalysts did not improve the yield of HCHO and no influence was observed on the performance of the catalysts studied due to molybdenum evaporation during the reaction. Adsorption of methane seems to occur on the acid sites of the support.

1. INTRODUÇÃO

A valorização dos hidrocarbonetos saturados se constitui atualmente numa tendência mundial. Dentro deste contexto destaca-se a utilização do metano como matéria-prima para indústria química. Este trabalho tem como objetivo central gerar subsídios para o desenvolvimento do processo de obtenção de formaldeído por oxidação direta do metano.

A oxidação parcial do metano tem sido extensivamente estudada. Dados de literatura (1,2) indicam a utilização de diversos tipos de catalisadores, tais como: zeólitas, metálicos, óxidos, etc. Dentro deste

¹ Pesquisadores do Instituto Nacional de Tecnologia da Secretaria Especial de Ciência e Tecnologia.

² Professor Assistente de Química Inorgânica da Pontifícia Universidade Católica

³ Doutorando em Química Analítica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

conjunto destacam-se como mais promissores os catalisadores de molibdênio suportados em sílica.

Os catalisadores à base de óxido suportado podem ser divididos em duas categorias, quanto as interações entre a fase ativa e o suporte, que podem ser criadas a partir do precursor ou dos seus produtos de decomposição. No primeiro caso incluem-se os métodos de troca iônica e ancoragem enquanto o outro trata dos métodos de impregnação. A ancoragem consiste na reação química entre o substrato e o suporte, diferenciando-se da troca iônica que substitui um íon da superfície do suporte por um complexo iônico metálico da mesma polaridade. A impregnação envolve a deposição de um sal ou de um complexo metálico sobre um suporte, seguido de decomposição térmica que gera a interação entre as fases. Dentre os métodos acima descritos aqueles incluídos no primeiro caso apresentam as vantagens de estabelecer ligações entre o substrato e o suporte à baixa temperatura evitando a migração da fase ativa e mantendo a dispersão inicial dos catalisadores.

Catalisadores à base de molibdênio são bastante seletivos na obtenção de formaldeído a partir da oxidação do metano, mas extremamente pouco ativos. Tendo em vista que se considerarmos como sítios catalíticos os átomos de molibdênio, seria interessante obter catalisadores bastante dispersos com um grande número de átomos de molibdênio na superfície. Seria de interesse, também, que esta dispersão se mantivesse a altas temperaturas, pois a reação de oxidação do metano se passa em torno de 600°C.

Considerando o exposto acima e o fato de não existirem complexos catiônicos de molibdênio estáveis, o que impossibilita a síntese deste tipo de catalisadores via troca iônica, este trabalho se propõe a fazer um estudo comparativo da performance de catalisadores sintetizados via impregnação com diversos teores de molibdênio e catalisadores obtidos por ancoragem.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação de Catalisadores - método de ancoragem

A ligação química entre o metal e o suporte sólido tem sido investigado por Iwasawa et alii (3,4) desde a década de 70. Estes pesquisadores tem empregado nas preparações, precursores como $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ e $\text{Mo}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ e sílica gel de alta área em aparelhagem de vidro apropriada sob vácuo e sob fluxo de argônio de alta pureza. O inconveniente desta técnica é o emprego de compostos de molibdênio difíceis de serem sintetizados.

A partir de Chien (5), que utilizou VCl_4 , como fonte do metal para an

coragem, outros pesquisadores, tais como Che e Louis (6) tem preparado catalisadores a partir de MoCl_5 sob condições especiais (atmosfera livre de ar e umidade) em aparelhagem Soxhlet adaptada a balões de plástico cheios de argônio ultra puro. A metodologia utilizada neste trabalho foi baseada na técnica desenvolvida por Louis (7), sendo introduzidas algumas modificações. A extrema sensibilidade do MoCl_5 ao oxigênio e água exigiu o emprego de técnicas especiais desenvolvidas para síntese de compostos inorgânicos. A preparação dos catalisadores envolveu quatro etapas: pré-tratamento do suporte, reação entre o MoCl_5 e o suporte, lavagem e tratamento térmico.

O suporte empregado foi a sílica não porosa Cab-O-Sil HS-5 de alta pureza (8) e área superficial de $258\text{m}^2/\text{g}$. Foram utilizadas duas condições de pré-tratamento do suporte. A primeira consistiu no aquecimento a 150°C , sob vácuo primário por 16 horas e na segunda o aquecimento foi de 450°C por uma hora, também sob vácuo. A sílica tratada a 150°C foi utilizada no preparo do catalisador G1 e aquela tratada a 450°C foi empregado na preparação do catalisador G2.

A reação foi realizada em aparelhagem Soxhlet dispondo de placa porosa adaptada a cartucho de vidro pyrex que continha o MoCl_5 durante a reação. No balão foi depositada a sílica pré-tratada e o solvente, cicloexano tridestilado. A reação se processa no balão à temperatura de ebulição do solvente o qual se vaporiza solubilizando o MoCl_5 , presente no cartucho. A solução condensada foi admitida no balão reagindo então com o suporte e o ciclo foi repetido até que o cicloexano solubilize todo sal o que ocorreu em cerca de 18 horas. Após a reação o sólido de cor marrom escuro foi filtrado e lavado com cicloexano e água destilada para retirada de compostos derivados do MoCl_5 que não reagiram com o suporte. Em seguida o produto foi seco a 120°C durante 2 horas. A calcinação foi realizada a 650°C durante 5 horas com passagem contínua de oxigênio sob fluxo de $7\text{ml}/\text{min}$.

Método de Impregnação

O procedimento experimental da preparação foi o já utilizado por Liu et alii (9) que consistiu em adicionar quantidade definida de sílica a um volume de solução aquosa de heptamolibdato de amônio. O pH da solução contendo o sal do metal foi ajustado a 11, através da adição de solução de NH_4OH (1:1) antes de ser procedida à adição do suporte. A suspensão foi então levada ao rotaevaporador por 30 minutos à temperatura ambiente e por mais 30 minutos a 80°C . Após a evaporação da fase líquida fez-se nova adição de NH_4OH e nova evaporação durante cerca de 30 minutos. O produto parcialmente seco foi levado à estufa a 120°C por 2 horas e calcinado em

mufla aerada a 550°C durante 16 horas. Estes produtos foram pré-tratadas a 650°C , por 5 horas sob fluxo contínuo de oxigênio na vazão de $7\text{ml}/\text{min}$.

2.2. Caracterização Físico-Química

- Análise Termogravimétrica

A sílica pura e o catalisador impregnado com 3,85% em molibdênio foram submetidos a tratamento térmico em termobalança Rigaku modelo Termoflex, a partir da temperatura ambiente até 900°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. A massa inicial da sílica foi de 14mg e a do catalisador foi de $27,9\text{mg}$.

- Espectroscopia de Infra-vermelho

Os ensaios efetuados com a sílica HS-5 utilizaram pastilhas auto-suportadas que foram submetidos a tratamentos de 25, 150 e 450°C a 1/2h, 16hs e 1 hora respectivamente a vácuo primário em célula de vidro pyrex e janela CaF_2 . Os espectros foram obtidos no aparelho Perkin Elmer modelo FT 1710.

2.3. Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados com reator de quartzo em leito fixo sob condições diferenciais à pressão atmosférica. A alimentação foi constituída de uma mistura de metano, oxigênio na relação molar 9:1.

A análise dos reagentes e produtos gasosos foi feita por cromatografia gasosa como detetor de condutividade térmica, utilizando-se coluna de Peneira Molecular e Porapak QS. Foram empregadas as seguintes temperaturas nas colunas, vaporizadores e detetor 60°C , 100°C e 140°C respectivamente. Como gás de arraste utilizou-se N_2 a $40\text{ml}/\text{min}$ de fluxo.

Os produtos condensáveis foram recolhidos antes da entrada do cromatógrafo, fazendo-se borbulhar o efluente da reação em um frasco lavador, imerso num banho contendo uma mistura refrigerante que mantém a temperatura a 1°C . O formaldeído recolhido ao final de cada corrida foi dosado espectrofotometricamente pelo método de Bagriwe (10). Os testes foram efetuados a 600°C com velocidade espacial de 4600h^{-1} . Cada corrida teve a duração de 6 horas, tendo sido realizados em média três ensaios por catalisador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Catalisadores à base de molibdênio, quando empregados em altas temperaturas apresentam de modo geral perda de Mo na forma de MoO_3 por sublimação. Com o objetivo de avaliar esta perda nos catalisadores em questão, foram realizados estudos em termobalança cujos resultados encontram-se na tabela 1. Os dados obtidos indicam variação acentuada de perda de massa no suporte e no catalisador. Aquela relativa ao suporte pode ser creditada a saída de água oriunda da reação entre os diferentes grupos hidroxílicos existentes na sílica e a água molecular fisissorvida no mesmo. No caso do catalisador como a perda de massa obtida é inferior a do suporte, não foi possível concluir a respeito da sublimação do MoO_3 .

TABELA 1

Comparação entre as perdas de massa SiO_2 pura e do catalisador impregnado a 3,85%Mo/ SiO_2

ERRATA

Temperatura Final (°C)	Perda de massa acumulada % (sílica)	Perda de massa acumulada % (catalisador)
100	3,9	2,7
200	8,2	6,1
300	13,0	9,8
400	18,3	13,8
500	23,6	18,0
600	29,1	22,4
700	34,7	26,9
800	40,5	31,4
900	46,5	36,1

Tendo em vista o exposto acima decidiu-se efetuar o acompanhamento do teor de molibdênio antes e depois dos testes catalíticos de modo a verificar a influência da perda de Mo na performance dos catalisadores.

A tabela 2 apresenta os valores obtidos das dosagens químicas por precipitação do molibdato de chumbo, nos catalisadores impregnados e preparados por ancoragem antes da ativação e após a reação de oxidação de metano.

Os resultados obtidos confirmam a perda de molibdênio nos catalisadores. No entanto tem sido observado que em corridas sequenciais de

6 horas de duração totalizando 18 horas, todos os catalisadores tem mantido a mesma performance, indicando que o molibdênio sublimado (na forma de MoO_3) não participa da reação ou é muito pouco ativo.

Spencer (11) obteve resultados semelhantes ao empregar catalisadores com teores em molibdênio de 1,8 e 9,8% suportados em sílica Cab-O-Sil M-5.

Com objetivo de estudar a influência do pré-tratamento da sílica a reação de ancoragem, foram realizados os ensaios por espectroscopia de I.V.

Através da tabela 2, pode-se verificar que o teor de molibdênio do catalisador G_1 é superior ao do G_2 , o que indica que o número de hidroxilas superficiais reativas do suporte que geraram o catalisador G_1 , é superior ao número de hidroxilas superficiais do suporte G_2 . Considerando que o procedimento de ancoragem foi idêntico em ambos os casos, este fato pode ser decorrente do processo de pré-tratamento C, que possivelmente ocasionou uma desidroxilação no suporte. A desidroxilação na sílica foi também observada por diversos autores (12,13), sendo que esta ocorre durante os tratamentos térmicos acima de 100°C. Os ensaios empregando espectroscopia de I.V. mostram (figura 1), que as condições B e C empregadas favoreceram a retirada de água molecular conforme pode ser visto pela diminuição das intensidades das bandas largas $\sim 1630\text{cm}^{-1}$ e $\sim 3550\text{cm}^{-1}$. A avaliação dos grupamentos hidroxílicos vicinais devido a sua proximidade com a banda de frequência relativa a água é bastante difícil. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento, ocorre um aumento relativo da intensidade da banda 3750cm^{-1} , devido aos grupamentos OH isolados, este fato pode ser creditado a liberação dos grupos hidroxílicos com a saída da água.

Pode-se notar também que a água presente na superfície do suporte G_1 não impediu o acesso do molibdênio às hidroxilas. O excesso de reagente empregado deve ter sido consumido pela água.

Na tabela 2 são apresentados os resultados de teste catalítico. Deve-se salientar que estes resultados foram obtidos utilizando-se como oxidante o O_2 em substituição ao N_2O tradicionalmente utilizado nos estudos de oxidação do metano. Os resultados obtidos mostram-se na mesma ordem de grandeza daqueles gerados com N_2O , sendo os produtos obtidos formaldeído e gás carbônico este último, em quantidades inferiores ao primeiro.

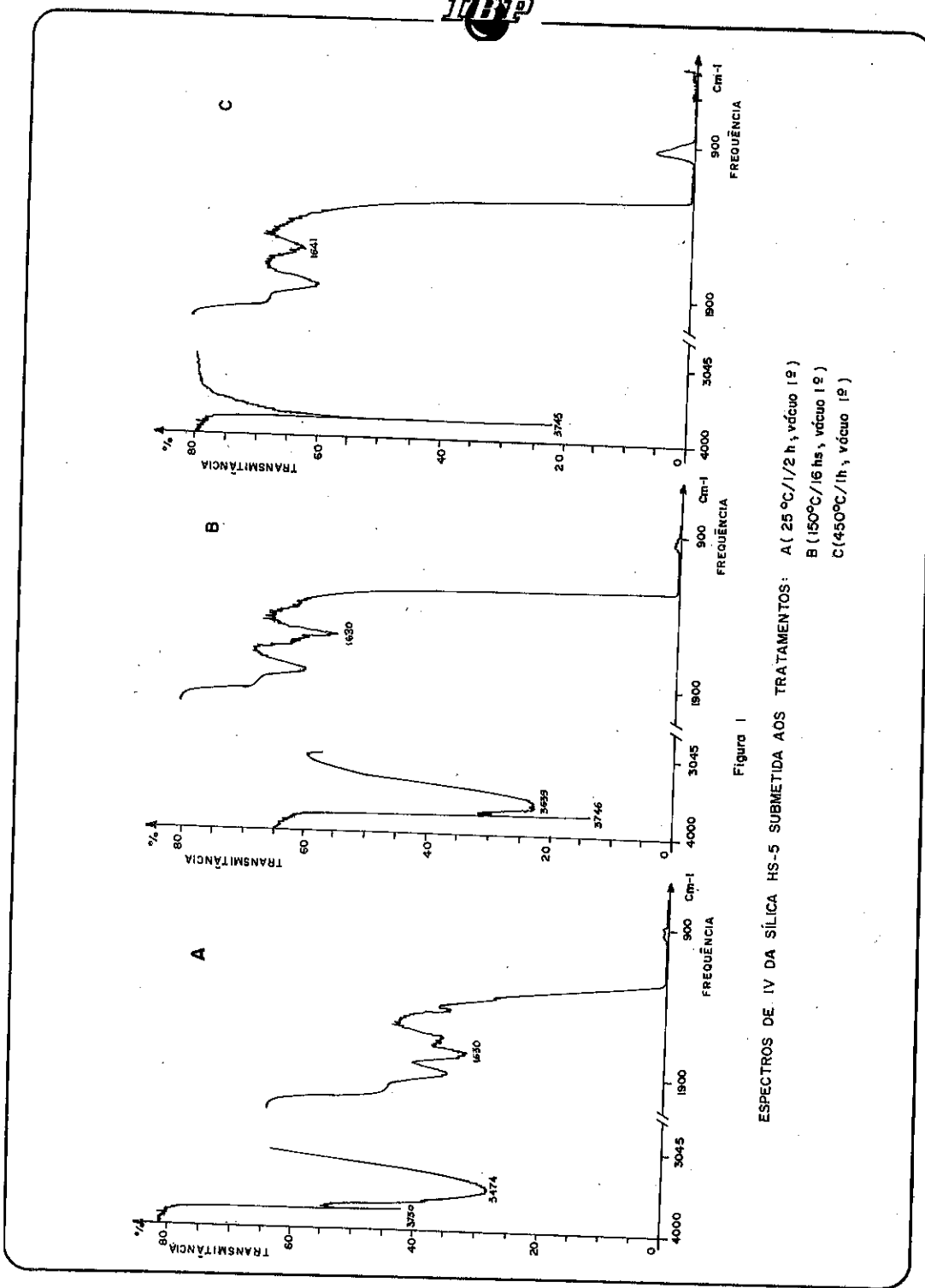


Figura 1
ESPECTROS DE IV DA SÍLICA HS-5 SUBMETIDA AOS TRATAMENTOS: A (25 °C / 1/2 h, vácuo 1.º)
B (150 °C / 16 hs, vácuo 1.º)
C (450 °C / 1h, vácuo 1.º)

TABELA 2

Resultados obtidos por Análise Química e Teste Catalítico

Catalisador	Teor de Molibdênio (% em peso)		Dosagem de HCHO (mg/100ml va- lor médio)	Rendimento (nº de moles de formal- deído formado por moles de metano) (%)
	antes da reação	depois da reação		
SiO ₂	-	-	30,35	0,10
MoO ₃	-	-	17,15	0,05
I ₁	2,42	2,33	120,61	0,39
I ₂	3,85	-	50,77	0,16
I ₃	5,72	5,17	51,55	0,17
G ₁	0,58	0,54	36,85	0,12
G ₂	0,37	0,24	52,43	0,17

Através da tabela 2 pode-se verificar que o catalisador I₁ com menor teor em molibdênio inicial, destaca-se por apresentar maior rendimento em formaldeído. Observa-se também que nos catalisadores impregnados, maiores teores de molibdênio não acarretam aumento de rendimento em formaldeído. Ensaio com a sílica pura indicam que esta é ativa para a reação. Este fato está de acordo com os dados da literatura (14) que constata que catalisadores ácidos são seletivos para a reação de oxidação de metano.

Considerando que certamente a etapa mais difícil da oxidação do metano é a sua adsorção, pode-se propor então que esta se dê nos sítios ácidos do suporte e que a função do molibdênio esteja ligada à transferência de oxigênio para a espécie adsorvida. Pode-se então interpretar que o melhor rendimento do catalisador I₁ está ligado ao fato deste catalisador dispor de um menor número de átomos de molibdênio na superfície

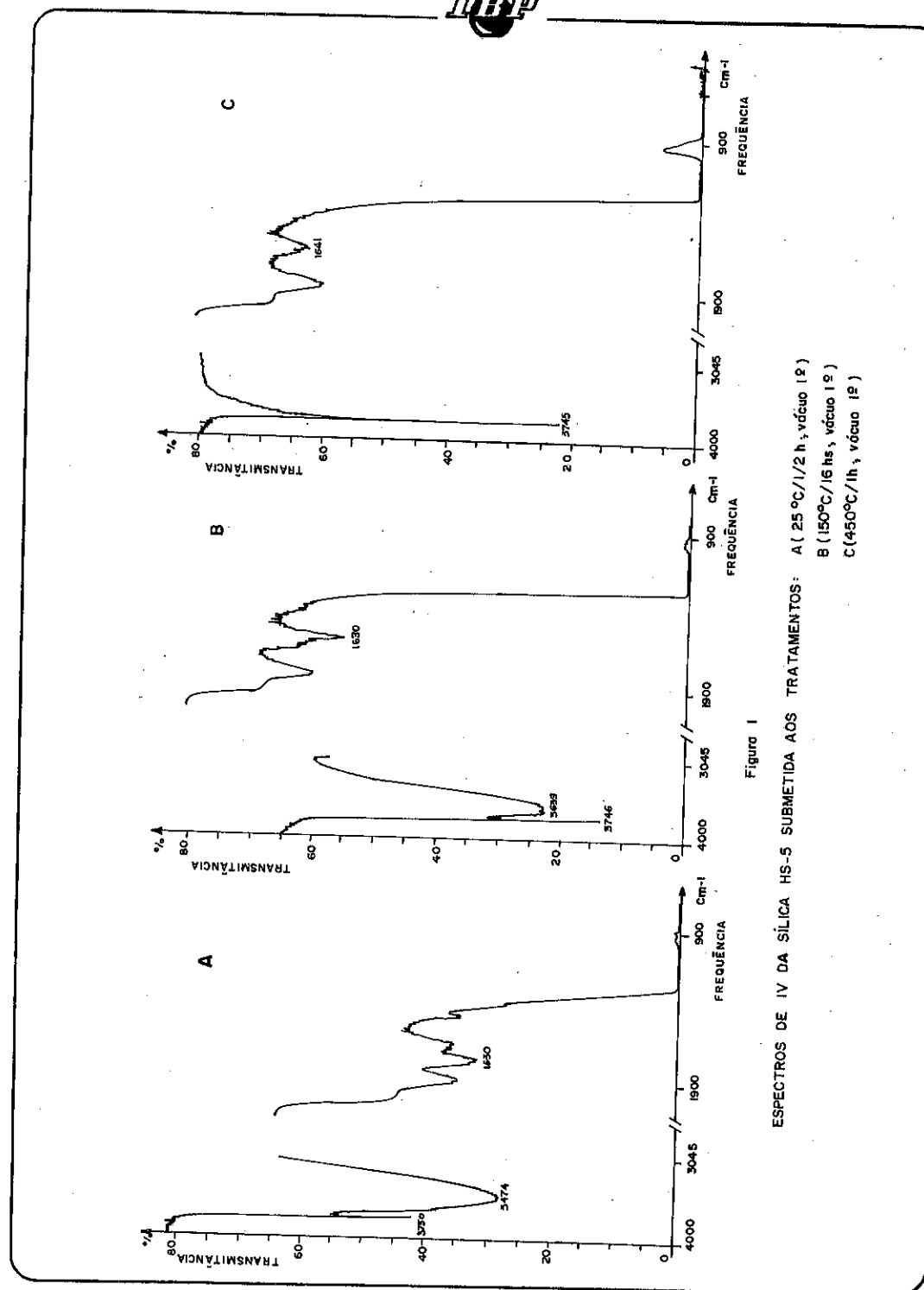


TABELA 2

Resultados obtidos por Análise Química e Teste Catalítico

Catalisador	Teor de Molibdênio (% em peso)		Dosagem de HCHO (mg/100ml va- lor médio)	Rendimento (nr de moles de formal- deído formado por moles de metano) (%)
	antes da reação	depois da reação		
SiO ₂	-	-	30,35	0,10
MoO ₃	-	-	17,15	0,05
I ₁	2,42	2,33	120,61	0,39
I ₂	3,85	-	50,77	0,16
I ₃	5,72	5,17	51,55	0,17
G ₁	0,58	0,54	36,85	0,12
G ₂	0,37	0,24	52,43	0,17

Através da tabela 2 pode-se verificar que o catalisador I₁ com menor teor em molibdênio inicial, destaca-se por apresentar maior rendimento em formaldeído. Observa-se também que nos catalisadores impregnados, maiores teores de molibdênio não acarretam aumento de rendimento em formaldeído. Ensaio com a sílica pura indicam que esta é ativa para a reação. Este fato está de acordo com os dados da literatura (14) que constata que catalisadores ácidos são seletivos para a reação de oxidação de metano.

Considerando que certamente a etapa mais difícil da oxidação do metano é a sua adsorção, pode-se propor então que esta se dê nos sítios ácidos do suporte e que a função do molibdênio esteja ligada à transferência de oxigênio para a espécie adsorvida. Pode-se então interpretar que o melhor rendimento do catalisador I₁ está ligado ao fato deste catalisador dispor de um menor número de átomos de molibdênio na superfície

e conseqüentemente um maior número de sítios ácidos, gerando uma maior capacidade de adsorção do metano, acarretando então maiores rendimentos em formaldeído.

No caso dos catalisadores obtidos por ancoragem (G_1 e G_2) observa-se novamente que o catalisador de menor teor de molibdênio é o que gera maior rendimento em formaldeído. O aumento de molibdênio superficial possivelmente obtido por esta técnica não contribui para um aumento do rendimento do formaldeído o que está de acordo com os dados já descritos acima.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com catalisadores preparados por impregnação e ancoragem mostraram que esta última técnica não contribuiu para um aumento de rendimento em formaldeído.

Os dados gerados indicaram que a obtenção de formaldeído via oxidação do metano depende dos sítios ativos presentes no molibdênio e na sílica.

Ensaio posteriores serão realizados visando determinar a influência de acidez do suporte e da concentração do molibdênio superficial no rendimento da reação em pauta.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1) - FOSTER, N.R. Direct catalytic oxidation of methane to methanol - a review. Applied Catalysis, 19: 1-11, 1985.
- 2) - BAERNS, M. et alii. Methane activation a bibliography, Catalysis Today, 4: 471-494, 1989.
- 3) - CHIEN, J.C.W. A study of surface structures of submicron metal oxides by vanadium tetrachloride as paramagnetic probe. Journal of the American Chemical Society, 93 (19) : 4675-84, 1971.

- 4) - IWASAWA, Y., Ogasawara, S. Spectroscopic study on the surface structure and environment of fixed Mo catalysts prepared by use of $(\eta^5-C_3H_5)_4$. Journal of Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75, 1465-1476, 1979.
- 5) - IWASAWA, Y. et alii. A reversible Mo_2-O_2 complex chemically fixed on an SiO_2 surface. Journal of the Chemical Society Chemical Communication, 246-248, 1982.
- 6) - LOUIS, C. et alii. Catalytic properties of silica - supported molybdenum catalysts in methanol oxidation: the influence of molybdenum dispersion. Journal of Catalysis, 109, 354-366.
- 7) - LOUIS, C. Préparation, caractérisation et réactivité de catalyseurs ou molybdène supporté sur silice. These de Doctorat d'état es Science Physiques a L'Université Pierre et Marie Curie. Paris VI. 1985.
- 8) - Cab-O-Sil fumed silica properties and functions, Cabot Corporation, EUA, 1987.
- 9) - LIU, H.F. et alii. Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica. Journal of the American Chemical Society, 106 (15): 4117-4121, 1984.
- 10) - Norma ABTN, NBR9868.
- 11) - SPENCER, N.D. Partial Oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen. Journal of Catalysis, 109: 187-197, 1988.
- 12) - ZECCHINA, A. et alii. On the chemistry of silica supported chromium ions. I. Characterization of the samples. The Journal of Physical Chemistry, 79: (10), 966-972, 1975.
- 13) - KISELE, A. V. LYGIN, V.I. Infrared Spectra of surface compounds. Nova York, John Wiley & Sons.
- 14) - PITCHAI, R., Klier, K. Partial oxidation of methane. Catalysis Review. 23 (1): 13-88, 1986.

Os autores agradecem a Carlos Eduardo de Britto Pereira pela execução das análises químicas, a Augusto Baptista pesquisador do Instituto de Engenharia Nuclear pela Análise em Termobalança, a Carlos Eduardo Calvalcanti Vieira e Paulo Roberto da Silva Medeiros a colaboração nos trabalhos experimentais.

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE
HIDROTRATAMENTO REGENERADOS EX-SITU

. Guilherme L. Monteiro de Souza¹
. Ricardo Drolhe M. Pimenta²

RESUMO

Amostras de cinco catalisadores de HDT regenerados ex-situ, duas na PETROBRÁS e três no exterior, foram caracterizadas por diferentes técnicas e avaliadas através da hidrogenólise do tiofeno. Concluiu-se que o teste de HDS foi capaz de hierarquizar os catalisadores de forma sensível no tocante à recuperação da atividade relativa específica. A sinterização dos precursores óxidos somada à perda de Ni da superfície foram as causas principais da atividade reduzida. Os catalisadores regenerados na PETROBRÁS apresentaram atividades relativas equivalentes e até mesmo superiores aos regenerados no exterior.

ABSTRACT

Five catalysts, three off-site regenerated abroad and the other two in PETROBRÁS, were characterized with respect to physico-chemical properties. The recuperation of relative activity were measured using the thiophene hydrogenolysis as a model reaction. We concluded that the HDS test were able to rank the catalysts as related to the specific relative activity recuperation. The sinterization of oxide precursors and the surface Ni loss were the main causes for the activity reduction. The off-site regenerated catalysts in PETROBRÁS showed equivalent and even superior relative activity when compared to the other catalysts.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de suas campanhas, os catalisadores de hidrorrefino (HDT, HDS, HDN, HCM, HDM, etc.) sofrem uma gradual queda de desempenho que está diretamente ligada, principalmente, a dois mecanismos distintos de desativação: formação de coque (desativação reversível) e deposição de metais (desativação irreversível).

A regeneração in situ, queima do coque realizada na unidade industrial de origem, era o procedimento comumente utilizado para recuperar o desempenho catalítico. Atualmente a regeneração ex-situ, realizada em unidade otimizada para esta função, tem sido mundialmente utilizada tendo em vista as vantagens técnico-econômicas que apresenta.

À luz dessas informações, a PETROBRÁS vem se capacitando na regeneração ex-situ e o presente trabalho tem como objetivo principal promover uma maior capacitação técnica na área e também buscar correlacionar as propriedades físico-químicas dos catalisadores regenerados à atividade de hi-

¹ Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DICAT/SEDEC

² Engenheiro de Processamento, PETROBRÁS/CENPES/DICAT/SEACAT

drodesulfurização, tendo como referência os respectivos catalisadores virgens.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de cinco catalisadores comerciais de hidrotreatamento regenerados ex-situ após uso em unidade industrial, e os correspondentes virgens, foram empregadas no presente estudo. Os catalisadores virgens serão designados de A a F e os regenerados ex-situ respectivos terão a sua simbologia acrescida da letra R. Quando o catalisador ER foi novamente regenerado ex-situ, em escala de laboratório, passou a ter a designação de CAT. ERR. Duas dessas amostras, CAT.AR e BR, foram regeneradas ex-situ nas dependências industriais da PETROBRÁS, em escala protótipo, e as demais, CAT.CR, DR e ER, foram regeneradas ex-situ no exterior por firma especializada.

Os catalisadores foram caracterizados quanto: à composição química por espectrometria de emissão com fonte de plasma (mod. 975 da Jarrel-Ash); teor de carbono e enxofre pelo método ASTM D4239 (mod. 244 da Leco Corporation); área específica (As) e volume de poros (Vp) pelos métodos de BET de um ponto e de intrusão de mercúrio (mod. 2200 e 9920 da Micrometrics, respectivamente), e as resistências mecânicas radiais (R.M.) grão a grão (mod. TBH-28 da Erweka).

As análises de microsonda foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, Hitachi, modelo 5450, acoplado a detector de estado sólido do tipo EDAX e registradas em microanalisador Canberra, tipo multicanal, modelo 8180 MCA. Maiores detalhes são encontrados em trabalho anterior (1). Os difratogramas de raios X foram obtidos em instrumento Rigaku, modelo Geigerflex, dotado de anodo de Cu com monocromador curvo de grafite. As análises de XPS foram efetuadas em um sistema VG Escalab MKII, operado à pressão base de 1.5×10^{-10} mbar. Utilizou-se a radiação não monocromatizada Mg K α (1253.6 eV), operada a 15KV - 20mA, como fonte de excitação. Foram estudadas as linhas do Mo 3d 3/2 e 5/2, Ni 2p 1/2 e 3/2, C 1s, Al 2p e 2s, S 2p e O 1s. Adotou-se como padrão de referência a linha do C 1s com energia de ligação fixada em 284.6 eV (2).

Os resultados de avaliação catalítica da hidrogenólise do tiofeno a 780 mbar dos catalisadores previamente sulfetados, referem-se às atividades iniciais específica (por unidade de massa) e intrínseca (por unidade de área), expressas em termos da constante de velocidade de primeira ordem do consumo de tiofeno. Estes resultados estão apresentados de forma relativa, isto é, atividade do regenerado dividida pela atividade do virgem correspondente. Maiores detalhes são encontrados em trabalho anterior (1).

3. RESULTADOS

A Tabela 1 mostra as características físico-químicas e texturais dos catalisadores estudados neste trabalho.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E TEXTURAIS DOS CATALISADORES

CAT.	A	AR	B	BR	C	CR	D	DR	E	ER	ERR	F
MoO ₃ (%p)	16.5	16.5	11.6	10.4	14.3	14.1	19.5	19.5	21.0	18.0	N.A.	18.0
NiO (%p)	2.8	3.2	-	-	-	-	3.6	3.3	4.2	3.8	N.A.	3.7
CoO (%p)	-	-	3.3	2.8	3.7	3.9	-	-	-	-	N.A.	-
P (%p)	2.2	2.8	N.A.	N.A.	-	-	3.1	2.8	3.0	3.0	N.A.	2.6
CARB. (%p)	-	0.06	-	0.05	-	0.50	-	0.50	-	2.2	0.03	-
ENX. (%p)	-	1.3	-	0.50	-	0.68	-	0.42	-	1.2	0.50	N.A.
As (m ² /g)	145	142	263	221	208	199	153	146	167	133	131	204
Vp (cm ³ /g)	0.42	0.37	0.60	0.51	0.51	0.37	0.41	0.42	0.37	0.38	0.37	0.37
R.M. (kgf)	3.2	3.4	1.4	1.7	1.1	1.2	2.2	3.6	2.1	2.1	N.A.	N.A.

OBS.: N.A., não analisado

Observa-se, grande variedade de composições químicas, teores de fase ativa (Mo) de promotores (Ni/Co/P) e das características texturais dos catalisadores analisados. Quanto a composição química, foram detectadas pequenas reduções nos teores de MoO₃ e NiO ou CoO para o CAT.ER e BR. O CAT.ER apresentou também teores residuais relativamente elevados de carbono e enxofre e uma perda de área específica de cerca de 20%. Já o CAT.AR com baixo teor de carbono e alto teor residual de enxofre, mostrou uma recuperação praticamente total de área específica.

Não foram observadas diferenças substanciais na resistência mecânica das amostras analisadas, exceto para o CAT.DR onde observou-se um incremento.

As atividades relativas específicas na HDS desses catalisadores, com erro experimental de 6%, são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 - ATIVIDADE RELATIVA NA HDS DE CATALISADORES REGENERADOS

CAT.	AR	BR	CR	DR	ER	ERR
- ATIVIDADE RELATIVA ESPECÍFICA (MASSA)	1.06	0.69	0.67	0.50	0.33	0.40
- ATIVIDADE RELATIVA INTRÍNSECA (ÁREA)	1.08	0.82	0.70	0.52	0.41	0.51

O CAT.AR apresentou atividade relativa praticamente idêntica ao correspondente virgem e os demais catalisadores avaliados mostraram um decréscimo significativo de atividade, atingindo valores de até 70%. Os da-

dos obtidos para o CAT.ERR mostraram uma redução acentuada dos teores de carbono e de enxofre, sem entretanto refletirem em aumentos significativos de área específica, Tabela 1, e de atividade, Tabela 2. No cálculo da atividade relativa intrínseca foram utilizadas as áreas específicas dos catalisadores regenerados e respectivos virgens oriundas da Tabela 1. Os resultados indicaram que a tendência de recuperação da atividade relativa intrínseca foi praticamente a mesma da observada para o caso da atividade relativa específica.

Os metais contaminantes depositados nos CAT.AR e ER bem como os seus teores são mostrados na Tabela 3. Destacam-se a presença de V e Fe em concentrações relativamente baixas.

TABELA 3 - METAIS CONTAMINANTES NOS CATALISADORES REGENERADOS*

CAT.	PERCENTAGEM EM PESO			
	Fe	Pb	Co	V
AR	0.04	0.05	0.04	0.10
ER	0.32	0.04	0.05	0.22

OBS.: * Os contaminantes não foram detectados nos catalisadores virgens

Os resultados de microsonda do elemento ativo, promotores e contaminantes são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - ANÁLISE DE MICROSSONDA

4.A - DISTRIBUIÇÕES DA FASE ATIVA E PROMOTORES

CAT.	(ELEMENTO/Al)*	S.E.** R.E.** R.I.** R.C.**			
		S.E.**	R.E.**	R.I.**	R.C.**
E	P	0.080	0.086	0.074	0.074
	Mo	0.21	0.21	0.23	0.23
	Ni	0.021	0.070	0.067	0.042
ER	P	0.122	0.070	0.050	0.045
	Mo	0.67	0.27	0.33	0.35
	Ni	0.053	0.050	0.043	0.032

4.B - CONTAMINANTES DETECTADOS NA SUPERFÍCIE EXTERNA***

CAT.	(ELEMENTO/Al)*				
	Si	Ca	Fe	Ti	V
ER	0.20	0.15	0.83	TRAÇO	0.003

OBS.: * Os valores das Tabelas 4.A e B referem-se à média das medidas de contagem obtidas para cada elemento, em relação à do Al; ** S.E. = Superfície Externa, R.E. = Região Radial Externa, R.I. = Região Radial Intermediária, R.C. = Região Radial Central; *** Só foram detectados contaminantes na superfície externa do catalisador regenerado.

Observou-se um aumento significativo das contagens de Mo e Ni, na superfície externa do CAT.ER, da ordem de 3.2 e 2.5 vezes superior às obtidas para o CAT.E, respectivamente, como mostrado na Tabela 4.A. Entretanto, os seus perfis de distribuição elementar na região radial apresentaram as mesmas tendências, dentro dos erros experimentais da técnica. Quanto aos elementos contaminantes apresentados na Tabela 4.B, foram detectados Fe, Si, Ca e V e traços de Ti no CAT.ER somente na superfície externa dos extrudados, não tendo sido observados outros elementos, com exceção de Mo, Ni e P, nas demais áreas analisadas.

Os resultados das intensidades relativas, determinadas por XPS, dos CAT.E, ER, ERR e F estão mostrados na Tabela 5.

TABELA 5 - INTENSIDADES RELATIVAS DOS ELEMENTOS NA SUPERFÍCIE*

CAT.	RAZÃO ATÔMICA (ELEMENTO/Al2s)						Rs*	Rb*	Rs/Rb
	Mo3d	Ni2p	P2s	O1s	S2p(S ⁺⁶)	S2p(S ⁻²)			
E	0.11	0.19	0.073	1.53	-	-	0.15	0.28	0.52
ER	0.095	0.012	0.068	1.49	0.018	0.007	0.11	0.29	0.37
ERR	0.099	0.014	0.070	1.58	0.017	-	0.12	-	-
F**	0.098	0.016	0.074	1.58	0.013	-	0.14	0.28	0.56

OBS.: * As energias de ligação das linhas analisadas variaram na faixa de 0.4 a 0.9 eV; * Rs e Rb, relação das razões atômicas (Ni/Ni+Mo) superficiais e mássicas (bulk), determinadas por XPS e plasma, respectivamente; ** O CAT.F contém 1.1% em peso de ion (SO₄)⁻², dado pelo fabricante.

Nota-se que os CAT.ER e ERR apresentaram decréscimos nas razões Ni/Al na superfície de cerca de 40 e 30% e para as Rs de 30 e 20% comparadas ao CAT.E, respectivamente. Entretanto, as Rb dos CAT.E e ER são praticamente iguais. As razões dos elementos Mo, P e O, mantiveram-se constantes e dentro do erro experimental. Não foi observado enxofre na superfície do CAT.E. No entanto, o CAT.ER apresentou linhas de enxofre típicas de S⁻² e S⁺⁶ e o CAT.ERR somente a de S⁺⁶. No CAT.F foi também detectada a espécie S⁺⁶. A relação das razões atômicas Rs e Rb dos CAT.E e F foram praticamente iguais entre si e a Rs/Rb do CAT.ER foi cerca de 30% inferior à do CAT.E.

Na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X obtidos para os CAT.A, AR, E, ER e ERR. Além destes foi incluído o difratograma relativo a uma amostra co-precipitada a partir de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônia e nitrato de níquel e calcinada a 300°C. Foram indicadas as linhas dos picos principais dos compostos xNiO.MoO₃.yH₂O, MoO₃ e NiMoO₄, oriundas das fichas ASTM 12-348, 5-0508 e 18-879, respectivamente. O CAT.AR apresentou difratograma idêntico ao seu correspondente virgem con-

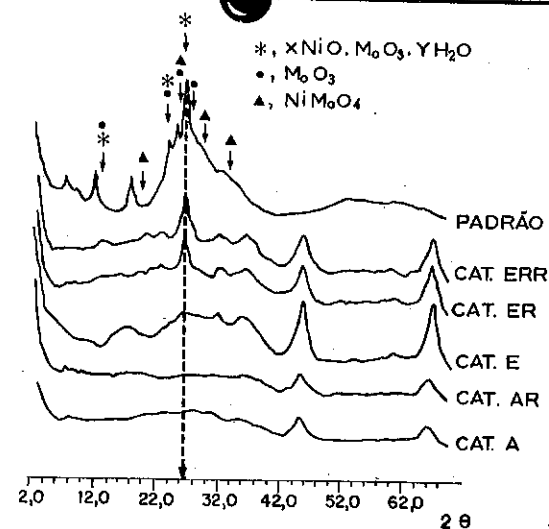


FIGURA 1 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CATALISADORES

tendo somente reflexões relativas à alumina. Já na série de CAT.ER e ERR pode-se notar a existência de um pico difuso e largo, pouco cristalino, situando-se onde ocorre o máximo de intensidade no difratograma padrão.

4. DISCUSSÃO

A regeneração ex-situ de catalisador usado de HDR tem como objetivo maior controlar a queima de enxofre e carbono residuais (reações altamente exotérmicas), visando minimizar as alterações prejudiciais às características físico-químicas e assim maximizar a recuperação do desempenho catalítico, em relação ao que se obtinha para o catalisador virgem correspondente.

O teste de HDS utilizado, Tabela 2, foi capaz de hierarquizar os catalisadores regenerados ex-situ de forma bastante sensível, quanto à recuperação das atividades relativas específica e intrínseca. O CAT. AR, regenerado na PETROBRÁS, apresentou recuperação total da função de HDS, 106%, e o CAT.ER somente 33% da atividade relativa específica. Esse mesmo teste de HDS (1), correlacionou o aumento de atividade intrínseca com a quantidade de espinelio de níquel, $NiAl_2O_4$, presente.

Analisando a influência da textura na atividade, Tabela 1, notamos uma tendência de aumento da recuperação da área com a atividade relativa específica. Entretanto, quando consideramos a atividade relativa intrínseca, observou-se que a área específica não era o fator predominante para as diferenças detectadas (3,4), pois não alterou a hierarquia obtida, apesar das amostras BR, ER e ERR mostrarem-se mais sensíveis a esse fator.

Os resultados de resistência mecânica, Tabela 1, indicaram que não houve danos sensíveis à estrutura porosa do catalisador. A composição química dos catalisadores analisados, Tabela 1, indicou pequenas reduções nos teores do óxido precursor, MoO_3 , e dos óxidos promotores, CoO ou NiO , nos CAT.BR e ER, respectivamente. Analisando os resultados de microsonda do CAT.E e ER, Tabela 4.A, observa-se uma tendência principalmente do MoO_3 de se concentrar na superfície externa da partícula em comparação ao correspondente virgem. Estes efeitos podem ter origem em pequenos disparos de temperatura a nível de superfície, quando da primeira regeneração, capazes de produzir alterações de composição (3) e distribuição na partícula do catalisador (2,3), principalmente no tocante ao molibdênio. Entretanto, nos níveis detectados, tais alterações devem ter pequena influência na atividade (2).

Em termos dos teores mássicos dos contaminantes, principalmente Fe e V no CAT.ER, Tabela 3, não foram obtidos valores extremos capazes de comprometer a atividade catalítica (5,7). Quanto à distribuição dos elementos contaminantes nas regiões analisadas, CAT.ER, Tabela 4.B, observam-se contagens significativas somente na superfície externa da partícula, fato este comumente descrito na literatura (2,5,6). A presença de Si e Ca, detectados na superfície externa por microsonda mas não pelo plasma, sugere que a contribuição da casca externa da partícula de catalisador tem peso reduzido nas concentrações mássicas finais.

Os teores de carbono e enxofre residuais, Tabela 1, são da mesma ordem dos valores comumente encontrados (2,8), salvo os de enxofre CAT.AR, e enxofre e carbono, CAT.ER. A queda de desempenho dos catalisadores de HDR é fortemente influenciada principalmente pela formação de coque (material carbonoso desidrogenado) nos sítios ativos e/ou por bloqueio de poros (2,6,8). O CAT.ER foi novamente regenerado (CAT.ERR) e notou-se uma redução significativa do teor de carbono, porém, sem reflexos importantes na atividade, Tabela 2, nos levando a concluir que esta perda acentuada, neste caso, não é devido ao teor de carbono residual e nem tampouco ao procedimento de regeneração empregado em laboratório, Tabela 1 e Figura 1.

As análises de difratometria de raios X, Figura 1, fornecem uma indicação relativa da dispersão das fases presentes, pois apenas cristalitos de tamanho superior a 5nm produzem reflexões mensuráveis. O CAT.AR não apresentou mudanças de fase e sinterizações sensíveis à precisão da técnica. Entretanto, observa-se na série do CAT.E, que para as amostras ER e ERR os resultados indicaram reflexões difusas na região de 2θ de 24 a 28° com um máximo em 26.6°, seguramente associadas a uma sinterização substancial de precursores óxidos na superfície do catalisador. O difratograma

do padrão também apresentou estas reflexões e observa-se que nesta região existem contribuições de diferentes fases conforme assinaladas na Figura 1. Estudos recentes mostraram, no caso dos catalisadores mássicos, que o $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtido a 300°C transforma-se predominantemente em $\text{NiMoO}_4 + x\text{NiO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ a partir de 500°C (9) e que o aparecimento das fases do tipo "N" e "P" de NiMoO_4 são função da temperatura de tratamento (10). Para os suportados, o surgimento da chamada fase " NiMoO_4 " é típica em catalisadores contendo alto teor de MoO_3 (11,12). Contudo, a elevação da temperatura de calcinação (12) não só favorece a sua sinterização como também a de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. A temperatura de oxidação de 500 e 600°C , para catalisadores suportados contendo alto teor de fase e previamente sulfetados (13), implicou no incremento da formação das espécies $x\text{NiO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ e MoO_3 . Dentro deste contexto podemos concluir que a fase sinterizada é de difícil identificação, devido à sua baixa cristalinidade e à sobreposição de linhas principalmente de óxidos mistos de Ni e Mo, como também de MoO_3 . Propomos a forma genérica " $\text{NixMoO}_{(3+x)}$ " onde $x \leq 1$, que pode ser deficiente em átomos de Ni e que é provavelmente oriunda de disparos de temperatura quando da regeneração. A atividade de HDS é função principalmente do número e tipo dos sítios ativos, denominados "Ni-Mo-S", que se formam na superfície quando da sulfetação dos óxidos precursores das espécies de Ni associadas ao Mo dispersos na alumina (14). Sendo assim a sinterização da fase " $\text{NixMoO}_{(3+x)}$ ", onde $x \leq 1$, desponta como um forte candidato para explicar a baixíssima recuperação de atividade relativa obtida para o CAT.ER e ERR.

Os resultados de XPS relativos às camadas atômicas superficiais dos catalisadores, Tabela 5, não apresentaram alterações sensíveis de Mo, P e O nas amostras analisadas.

Quanto ao S, observou-se no CAT.ER a presença da linha S^{-2} , característica de sulfetos inorgânicos e/ou compostos orgânicos altamente desidrogenados contendo enxofre, oriundos do processamento industrial (15). Porém, no CAT.ERR, esta espécie não foi detectada. A presença do íon $(\text{SO}_4)^{-2}$ identificado no CAT.F de forma inequívoca, está associado provavelmente ao preparo do suporte do catalisador. Para o CAT.ER esta espécie resulta da oxidação do S^{-2} transformando-se em $(\text{SO}_4)^{-2}$, bastante estável à oxidação (Tabela 5, CAT.ER e ERR) e fortemente ligado à superfície da Al_2O_3 , o que leva a ser acumulativa entre ciclos de sulfetação+uso+regeneração (8). Além disso, o $(\text{SO}_4)^{-2}$ pode vir, em função do seu teor, a desbalancear a acidez do catalisador regenerado, acarretando incrementos nas taxas das reações de formação de coque e assim acelerando a desativação (16), como também as de hidrocraqueamento, isomerizações, etc..

Em relação ao Ni, foram observadas perdas significativas desse elemento na superfície dos CAT.ER e ERR em relação ao CAT.E, independente da metodologia de cálculo. Nos catalisadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o Ni encontra-se principalmente presente nas fases NiAl_2O_4 , NiO e espécies de Ni incorporadas com Mo, posicionadas na superfície do Mo e dentro da camada de molibdato, precursoras dos sítios cataliticamente ativos "Ni-Mo-S". Independentemente do modelo estrutural, todos partem de uma alta dispersão das espécies de Mo na forma de uma monocamada óxida que interage fortemente com a superfície do suporte do catalisador. Após a sulfetação essa interação é bastante minimizada com a formação dos sulfetos metálicos. A queima do coque originário da desativação industrial e a oxidação dos sulfetos a óxidos metálicos buscam redispersar e estabelecer a desejada interação da monocamada com o suporte. Sendo assim, a perda de Ni da superfície, CAT.ER, Tabela 5, pode ter ocorrido devido a disparos de temperatura quando da regeneração, ocasionando a sua migração para as camadas sub-superficiais do suporte, formando o NiAl_2O_4 , composto indesejável, em concentrações não mensuráveis pelas técnicas aqui empregadas. Outra possibilidade, estaria ligada à perda de dispersão dos precursores óxidos devido à sinterização, observada pela difração.

Dentro dessa linha de raciocínio, o ponto de maior discussão seria a não variação do sinal do Mo na superfície. A hipótese de ter ocorrido um efeito de compensação de sinal cabe ser abordada. Esse efeito teria origem da redução do sinal de Ni pela formação de NiAl_2O_4 sub-superficial, o que deveria acarretar um aumento relativo do sinal do Mo na superfície, ganho este que seria compensado pela perda de sinal originária da sinterização do óxido misto, $\text{NixMoO}_{(3+x)}$ onde $x \leq 1$.

Estudo recente (8), associou o aumento de intensidade dos sinais das razões de Mo/Al, na forma óxido, e Co/Al, na sulfetada, à recuperações de até 120% da atividade relativa na HDS e hidrogenação para catalisadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em relação ao virgem correspondente.

A ocorrência de volatilização de Ni não deve ser considerada em função dos dados de Rb; CAT.E e ER Tab.5, terem sido praticamente iguais.

Os resultados obtidos neste estudo somados aos da literatura (7,8), reforçam que a redução significativa da atividade dos CAT.ER e ERR deveu-se principalmente à perda de Ni (17) e sinterização de precursores óxidos na superfície.

5. CONCLUSÃO

O teste de HDS utilizado foi capaz de hierarquizar de forma sensível os catalisadores no tocante à recuperação da atividade relativa. A sinterização

rização dos precursores óxidos somada à perda de Ni da superfície foram as causas principais do reduzido nível de recuperação da atividade relativa em catalisadores de HDT regenerados ex-situ. Os catalisadores regenerados na PETROBRÁS apresentaram atividades relativas equivalentes e até mesmo superiores aos regenerados no exterior.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos colegas do SEDEC/SEACAT/DICAT/CENPES pela realização das análises de caracterização textural, XPS e R.M., aos colegas do GRUQUIM/DIQUIM/CENPES pelas análises de DRX, C e S e PLASMA, e da DIGER/CENPES pelas análises de microsonda.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SOUZA, G.L.M. et alli, In: IV SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1987, p.383-394.
- (2) BOGDANOR, J.M., PhD Diss., Univ. of Texas., U.S.A., December, 1984.
- (3) STANISLAUS, A. et alli, J.Catal., 101:536-539, 1986; Appl.Catal., 39:239-253, 1988.
- (4) HERTAN, P.A. et alli, Fuel, 10:121-130, 1985.
- (5) ZUNIGA, A.R., Rev.Inst.Mex.Pet., 13(4):46-55, Outubro, 1981.
- (6) IHNATOWICZ, M. & WORSZTYNOWICZ, A., Proc.Int.Conf.Coal Sci. 1983, p.790-793.
- (7) CABLE, T.L. et alli, Fuel, 10:105-120, 1985.
- (8) ARTEAGA, A. et alli, Appl.Cata., 26:227-249, 1986.
- (9) LAINE, J. & PRATT, K.C., IN: VI SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE. Anais: 1987, Rio de Janeiro, agosto, p.995-1009.
- (10) SLINKIN, A.A. et alli, Kinetika i Kataliz., 25(2):431-435, March-April, 1984.
- (11) ALEKSEENKO, L.N. et alli, Kinetika i Kataliz., 25(2):492-496, March-April, 1984.; 25(4) 934-942, July-August, 1984.
- (12) HOPKINS, P.D. et alli, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 22:421-426, 1983.
- (13) MADELEY, R.A. & Wanke, S.E., Appl.Catal., 39: 295-314, 1988.
- (14) TOPSOE, N.Y. et alli, Bull.Soc.Chim.Belg., 93:727, 1984.
- (15) YOSHIMURA, Y. & FURIMSKY, E., Fuel, 65:1388-1391, October, 1986.
- (16) RAMASWAMY, A.V. et alli, Appl.Cat., 13:311-319, 1985.
- (17) GARREAU, F.B. et alli, Polyhedron, 5 (1,2) 211-217, 1986.

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES COBRE/SÍLICA PARA DESIDROGENAÇÃO DE ÁLCOOIS EM CONDIÇÕES INDUSTRIAIS

. Ayrton Argenton¹
 . Gonzalo Siero Gonzalez²
 . Valéria P. Vicentini³

RESUMO

Catalisadores de Cu/SiO₂ preparados por coprecipitação de nitrato de cobre com silicato de sódio foram estudados na desidrogenação de etanol e ciclohexanol. Obteve-se maior área metálica e atividade com o aumento do teor de cobre. Os catalisadores lavados exaustivamente na preparação apresentaram baixa seletividade, porém, tratados com alcali esta aumentou consideravelmente, indicando caráter ácido. A presença de cromo em teores elevados também diminui a seletividade da reação. Após otimização das condições de preparação os catalisadores apresentaram seletividade e tempo de vida equivalente aos utilizados em unidades industriais para produção de acetaldeído e ciclohexanona, mesmo operando em condições de alta conversão.

ABSTRACT

Copper/Silica catalysts prepared by coprecipitation of copper nitrate with sodium silicate was studied for dehydrogenation of ethanol and cyclohexanol. Higher metallic area and activity were achieved with higher copper content. Catalyst that was thoroughly washed during its preparation gave poor selectivity, that increased greatly after alkali treatment, showing the acid character of the washed catalyst. With high levels of chromium the selectivity was also bad. Well prepared catalysts has good stability, giving the same life time as commercial catalysts employed in acetaldehyde and cyclohexanone plants, even with high conversion conditions.

1. INTRODUÇÃO

As unidades industriais de desidrogenação catalítica que utilizam catalisadores de cobre, para produção de acetaldeído e ciclohexanona, operam em diferentes condições de temperatura, velocidade espacial, composição da matéria prima, coeficientes de transporte de massa e calor. Assim sendo, um determinado catalisador de cobre apresenta diferentes conversões, seletividades e tempos de vida, ou seja, o seu desempenho é função das características do reator, condições de operação e do sistema de troca térmica. Portanto, não se pode otimizar o desempenho de um catalisador sem conhecer as condições em que o mesmo será utilizado no processamento.

¹Químico de Pesquisa da Seção de Catálise - Oxiteno

²Gerente do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento - Oxiteno

³Engenheira Química de Pesquisa da Seção de Catálise - Oxiteno

A nível industrial dificilmente altera-se o processo para o emprego de um dado catalisador, o mais usual é otimizar o catalisador para um determinado processo, porque neste caso o custo envolvido será menor.

Assim, a compreensão de como as características do catalisador afetam o seu desempenho poderá nos orientar na seleção de um catalisador que melhor atenda às características do processo.

O objetivo deste trabalho é o estudo das condições de preparação, concentração do elemento ativo, acidez e influência de promotores nas características e desempenho do catalisador, tendo em vista diferentes condições operacionais.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

O método de preparação utilizado foi o de coprecipitação, através das soluções de nitrato de cobre 1 molar e solução de silicato de sódio, contendo sílica e hidróxido de sódio em diferentes concentrações para se obter catalisadores com a relação cobre/sílica desejada. Na coprecipitação foram adotados dois procedimentos:

- . Adição simultânea das soluções, mantendo-se constante o pH e igual a 7,0.
- . Adição da solução ácida sobre a solução básica até pH igual a 7,0.

Nos catalisadores contendo cromo, adicionou-se nitrato de cromo à solução de nitrato de cobre antes da coprecipitação.

A suspensão obtida foi filtrada e procedeu-se a lavagem do precipitado com água destilada à temperatura ambiente, até que o teor de sódio na água de lavagem permanecesse constante (inferior a 100ppm) e, assim sendo, a sua remoção não implicaria em diminuição considerável da concentração de sódio no catalisador. A seguir, o material foi seco a 50-75°C com circulação de ar por 24 horas, moído para uma determinada faixa granulométrica e empastilhado.

O material na forma de pastilhas foi, em alguns casos, impregnado com solução de hidróxido de sódio, de modo a se obter um teor de sódio da

ordem de 0,5% peso no catalisador. Efetuou-se a calcinação, sob fluxo de ar, por aquecimento gradativo até 350°C e mantido nessa temperatura por 5 horas. Os catalisadores preparados estão relacionados na tabela 1.

Foram avaliadas a área específica e a distribuição do volume de poros pelo método BET dinâmico com aparelho CG-2000 e porosímetro de mercúrio Micromeritics 9220, respectivamente. A área metálica foi determinada por reação com óxido nitroso que por possuir menor reatividade que o oxigênio, reage apenas na monocamada superficial (2). O caráter ácido do catalisador foi determinado por titulação calorimétrica com n-butilamina (3). Os dados são apresentados na tabela 2.

2.2. Avaliação do Desempenho dos Catalisadores

Foram utilizados reatores tubulares de bancada com 1m de comprimento e 26mm de diâmetro interno, aquecido por cinco resistências, sendo a altura do leito de catalisador de 30cm.

No reator piloto com 4m de altura e 45mm de diâmetro interno, aquecido por Mobil-Therm, o catalisador apresentava-se na forma de pastilhas de 3,5 a 5,0mm de altura e 4,7 a 6,1mm de diâmetro.

A redução do cobre foi efetuada sob fluxo de hidrogênio diluído em nitrogênio, variando-se a concentração de hidrogênio gradativamente, desde 1% (v) a 100% (v) e, a temperatura de 120 a 160°C, para se evitar incrementos de temperatura e conseqüente sinterização do cobre.

Após a redução elevou-se a temperatura do reator para as condições de operação, substituindo-se o hidrogênio pelo álcool. As matérias primas etanol a 94% (peso) e ciclohexanol proveniente de unidades de caprolactama foram usadas.

Na desidrogenação de etanol os produtos condensáveis, efluentes dos reatores, foram analisados por cromatografia em fase gasosa, empregando-se coluna de Carbowax 20M sobre Chromosorb W/AW sob programação de temperatura. Para os hidrocarbonetos leves, monóxido e dióxido de carbono, as colunas de peneira molecular, Porapak Q e VZ-10 foram adotadas. Na desidrogenação de ciclohexanol utilizou-se coluna capilar Superox 20M.

Tabela 1 - Catalisadores preparados

Catalisador	Relação Cu/SiO ₂	Coprecipitação	Teor de Sódio após lavagem (% p)	Impregnação	Teor de Sódio final (% p)	Teor de cromo (% p)
DOX-230B	30/70	pH ≠ constante	1,0	não	1,0	0
DOX-230B	30/70	pH ≠ constante	0,4(a)	não	0,4	0
DOX-230BT	30/70	pH ≠ constante	1,0	sim	1,4	0
DOX-250N	50/50	pH = constante	0,15	não	0,15	0
DOX-250NT	50/50	pH = constante	0,15	sim	0,5	0
DOX-250BT	50/50	pH ≠ constante	0,15	sim	0,5	0
DOX-251NT	49/50	pH = constante	0,15	sim	0,5	1
DOX-255NT	45/50	pH = constante	0,15	sim	0,5	5
DOX-270NT	70/30	pH = constante	0,05	sim	0,5	0
DOX-270B	70/30	pH ≠ constante	0,05	não	0,05	0
DOX-270BT	70/30	pH ≠ constante	0,05	sim	0,5	0
DOX-271NT	69/30	pH = constante	0,05	sim	0,5	1

(a) o número de lavagens foi maior.

Tabela 2 - Características dos catalisadores preparados

Catalisador	Área específica (m ² /g)	Área metálica (m ² /g)	Diâmetro médio (a) (nm)	Volume de poros (b) (cm ³ /g)	Acidez (mmol/g)	Densidade (cm ³ /g)
DOX-230B	260	10	18	0,37	-	1,25
DOX-250NT	150	16	17	0,44	0,49	1,28
DOX-251NT	195	19	14	0,40	-	1,32
DOX-255NT	270	21	12	0,60	0,52	1,30
DOX-270BT	97	25	16	0,60	0,38	1,13
DOX-270B	92	30	13	0,58	0,51	1,18
DOX-271NT	107	27	14	0,66	-	1,08
DOX-270NT	85	25	14	0,62	-	1,13

(a) Calculado a partir das medidas de quimissorção.

(b) Avaliado através do porosímetro de mercúrio.

Nas tabelas anexas estão relacionados apenas os componentes condensáveis pois os constituintes gasosos formaram-se em pequenas quantidades.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Influência da Concentração do Elemento Ativo e Método de Preparação

Com o aumento da concentração de cobre observa-se um acréscimo na área metálica expressa em m²/g catalisador. Entretanto, quando a área metálica é expressa em m²/g cobre, esta permanece praticamente constante, vide tabela 3. O diâmetro médio do cristal de cobre obtido pelo método de preparação é da ordem de 15nm e verifica-se, que o aumento do teor de cobre não influenciou no tamanho do cristalito.

Por outro lado, a atividade do catalisador deve ser maior com o aumento da concentração de cobre, sendo a densidade do catalisador praticamente constante (vide tabela 2), e conseqüentemente, em um dado volume do reator há maior área ativa.

Tabela 3 - Variação da área específica e metálica com a concentração de cobre

Relação Cu/SiO ₂	Área Específica (m ² /g)	Área Metálica (m ² /g)	Área Metálica (m ² /g Cu)
30/70	260	10	38
50/50	150	16	39
70/30	85	25	42

Na tabela 4 pode-se verificar que na reação de desidrogenação de ciclohexanol, a atividade dos catalisadores aumenta com o acréscimo do teor de cobre, embora não seja perceptível entre os catalisadores com relação 50/50 e 70/30, possivelmente, por ter sido atingido o equilíbrio da reação. Na desidrogenação de etanol as condições operacionais foram muito variáveis, dificultando a avaliação da atividade com a concentração de cobre.

Tabela 4 - Influência do teor de cobre na conversão do ciclohexanol

Catalisador	Temp.Reator (°C)	V.E (h ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade (%)
DOX-230B	250	0,8	48	99
DOX-250NT	250	0,8	65	> 99
DOX-270NT	250	0,8	65	> 99

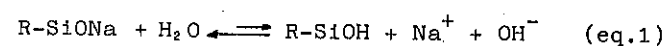
Conforme dados da tabela 2, verifica-se que para o mesmo teor de cobre a área metálica é semelhante nos dois métodos de preparação, indicando que a atividade catalítica deve ser praticamente constante, para uma dada concentração de cobre independente do método de preparação.

Para catalisadores com maior porcentagem de cobre ocorre uma redução na área específica, mostrando a influência da sílica na área total.

3.2. Influência da lavagem e Tratamento Alcalino

No procedimento de lavagem, durante a preparação do catalisador, verifica-se que quando o teor de sílica é alto (relação.30/70), nem todo o sódio é eliminado, restando cerca de 1% (peso) de sódio; com um maior número de lavagens (lavagem exaustiva), atinge-se 0,4% (peso) de sódio. Diminuindo-se o teor de sílica a lavagem torna-se mais fácil, alcançando-se um teor de sódio da ordem de 0,10 a 0,15% (peso) para a relação 50/50 e aproximadamente 0,05% (peso) para a relação 70/30.

Possivelmente, parte do sódio está ligado quimicamente à sílica do catalisador, sendo eliminado por hidrólise lentamente.



Verifica-se que os catalisadores com baixo teor de sódio (0,05 a 0,15% peso), apresentam baixa seletividade na reação de desidrogenação. Os mesmos tratados com hidróxido de sódio tem sua seletividade aumentada consideravelmente (4), indicando que a formação dos produtos secundários na reação devem ser causados por sítios ácidos gerados na lavagem do catalisador (troca de Na⁺ por H⁺ conforme eq.1).

Os principais produtos que diminuem a seletividade na desidrogenação de ciclohexanol e etanol são, respectivamente, ciclohexeno por desidratação e acetato de etila por esterificação (5,6); reações estas favorecidas por catalisadores ácidos.

A tabela 5 mostra que com o catalisador DOX-250N obteve-se seletividade de 46% na desidrogenação de etanol com formação de cerca de 16% (peso), de acetato de etila. Este mesmo catalisador após tratamento alcalino apresenta seletividade de 91% e 0,8% (peso) de acetato de etila.

Tabela 5 - Influência do tratamento alcalino na desidrogenação de etanol

Catalisador	Teor de Sódio (% peso)	Produtos (% peso)				Conversão ^(a) (%)	Seletividade ^(a) (%)
		Acetal-deído	Acetato Etila	Butiral-deído	Ácido Acético		
DOX-250N	0,1	21	16	1,5	2,4	55	46
DOX-250NT	0,5	29	0,8	0,3	1,8	33	91

(a) condições operacionais:

T início leito = 251°C, T meio leito = 265°C, T fim leito = 266°C e V.E. = 3,6h⁻¹.

Na desidrogenação do ciclohexanol o catalisador DOX-250N apresenta seletividade de 67% e produz cerca de 17% (peso) de ciclohexeno; após tratamento com hidróxido de sódio a seletividade aumenta consideravelmente, vide tabela 6. Com o catalisador DOX-270B o efeito é menos pronunciado, possivelmente devido ao menor teor de sílica.

Medidas de acidez com n-butilamina indicam que os catalisadores apresentam certa acidez (tabela 2), porém as diferenças obtidas com os catalisadores tratados são pequenas para explicar os melhores resultados de seletividade após o tratamento.

Tabela 6 - Influência do tratamento alcalino na desidrogenação de ciclohexanol

Catalisador	Teor de Sódio (% peso)	Produtos (% peso)		Conversão (a) (%)	Seletividade (a) (%)
		Ciclohexeno	Água		
DOX-25ON	0,15	17	4,0	72	67
DOX-25ONT	0,50	0,1	0,1	64	> 99
DOX-27OB	0,08	1,5	0,4	58	92
DOX-27OBT	0,45	< 0,1	0,1	62	96

(a) condições operacionais: $T = 250^{\circ}\text{C}$ e $V.E = 0,75\text{h}^{-1}$

3.3. Influência do Cromo

Informações da literatura técnica (7) e de fabricantes de catalisadores indicam que a presença de cromo retarda a desativação de catalisadores de desidrogenação. Entretanto, a acidez desses catalisadores aumenta, comprometendo a seletividade da reação quando o teor de cromo é elevado.

Na desidrogenação de etanol o catalisador DOX-255NT apresenta seletividade de 82 a 84%, mesmo quando as condições operacionais estão favorecendo baixa conversão, vide tabela 7. Com a redução da concentração de cromo de 5% (peso) para 1% (peso) a seletividade atinge 90%, que é aceitável quando comparada com os catalisadores sem cromo, tendo em vista o aumento no tempo de vida.

Tabela 7 - Influência do cromo na desidrogenação de etanol

Catalisador	DOX-250NT		DOX-251NT		DOX-255NT	
	$VE=3,6\text{h}^{-1}$	$VE=4,5\text{h}^{-1}$	$VE=3,6\text{h}^{-1}$	$VE=4,5\text{h}^{-1}$	$VE=3,6\text{h}^{-1}$	$VE=4,5\text{h}^{-1}$
Temp. reator ($^{\circ}\text{C}$)	255	262	260	258	240	245
Produtos (%p)						
Acetaldeído	26,0	37,1	24,6	24,6	22,3	21,7
Ac. Etila	0,40	0,85	0,50	0,44	2,00	1,70
Butiraldeído	0,03	0,23	0,48	0,57	0,35	0,35
Crotonaldeído	< 0,1	0,20	0,20	< 0,1	< 0,1	< 0,1
n-Butanol	< 0,1	< 0,1	0,32	0,30	0,45	0,40
Ác. Acético	1,3	1,8	1,40	1,20	1,20	1,20
Conversão (%)	30	40	30	30	30	28
Seletividade (%)	94	91	89	90	82	84

As unidades de desidrogenação de ciclohexanol, normalmente operam com seletividade elevada e pequenas perdas podem comprometer o processo. Os dados obtidos com o catalisador DOX-270NT mostram que a seletividade é de 99,5% e 1% (peso) de cromo reduz a mesma para 98,5%. Estes dados são apresentados na tabela 8.

Tendo em vista a perda de seletividade decorrente da utilização de cromo, nos catalisadores estudados, uma análise econômica se faz necessária, para verificar se realmente compensa o aumento no ciclo de vida em detrimento da seletividade.

Tabela 8 - Influência do cromo na desidrogenação de ciclohexanol

Catalisador	DOX-271NT	DOX-270NT
V.E (h^{-1})	0,8	0,8
Temp. reator ($^{\circ}\text{C}$)	270	268
Produtos (%p)		
Ciclohexeno	0,38	0,04
Ciclohexilciclohexanona	0,30	0,01
Fenol	0,53	0,25
Ciclohexilidenciclohexanona	0,14	0,01
Conversão (%)	75	75
Seletividade (%)	98,5	99,5

3.4. Avaliação do Ciclo de Vida

Catalisadores de desidrogenação de etanol apresentam ciclo de vida da ordem de 700 a 2000 horas, dependendo das condições operacionais, velocidade espacial, temperatura e composição do álcool alimentado. A causa principal da desativação é a formação de compostos de peso molecular elevado produzidos por reações de aldolização e polimerização. O catalisador pode ser regenerado parcialmente pela eliminação desses sub-produtos que normalmente ficam depositados. Operação em temperaturas elevadas, maiores que 300°C e regeneração não controlada causam sinterização do cobre, desativando irreversivelmente o catalisador. A presença de compostos de enxo-

fre no álcool envenenam o catalisador, requerendo-se, portanto, tratamento do álcool.

Para a reação de desidrogenação de etanol, os catalisadores estudados apresentam tempo de vida comparável aos usados em unidades industriais. A tabela 9 mostra um resumo dos dados obtidos e as tabelas 11, 12 e 13 as variações de temperatura e composição do efluente ao longo do tempo.

Tabela 9 - Avaliação do tempo de vida dos catalisadores na desidrogenação de etanol

Catalisador	V.E (h ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Tempo de Vida (h)
DOX-23OBT	1,5	31	92,5	2000
DOX-25ONT	3,6	30	93,0	1000
DOX-25ONT	4,5	38	91,5	550
DOX-251NT	1,0 ^a	49	86,0	1300
Comercial-1 ^b	2,3	30	92	2000
Comercial-2 ^b	0,5	38	92	1000
Comercial-3 ^b	1,0	30	92	1000

(a) Após 1000 horas de operação alterou-se a velocidade espacial para 1,5h⁻¹ e, a seguir, para 3,5h⁻¹, obtendo-se conversão de 30% e seletividade de 95%.

(b) Dados obtidos de usuários dos catalisadores.

O tempo de vida do catalisador empregado na desidrogenação de ciclohexanol é bem maior quando comparado com o catalisador usado na produção de acetaldeído. Este fato é decorrente da maior dificuldade de aldolização dos produtos formados na reação. A tabela 14 apresenta dados de testes efetuados com DOX-27ONT em condições mais severas que as de operação industrial, mostrando a estabilidade do catalisador.

Em condições operacionais de velocidade espacial igual a 0,8h⁻¹ e conversão de 75%, obteve-se seletividade de 99,5% com o catalisador DOX-27ONT; estes valores foram mantidos após 3000 horas de operação e as variações de temperatura e composição do efluente podem ser observadas na tabela 15.

Os catalisadores utilizados em unidades industriais de ciclohexanona

operam com conversão de 58 a 66%, seletividade da ordem de 98 a 99,5% e tempo de vida de 1 a 2 anos, verificando-se que os catalisadores estudados apresentam desempenho semelhante a estes.

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho indicam que o processo de preparação utilizado permite a obtenção de catalisadores cobre/sílica com desempenho similar aos utilizados em unidades industriais de acetaldeído e ciclohexanona, podendo-se selecionar o catalisador que melhor atenda às características de um determinado processo.

Para unidades de desidrogenação de etanol que operam com velocidade espacial baixa (da ordem de 1h⁻¹), o catalisador DOX-230 é o mais indicado por apresentar melhor seletividade nessas condições. O catalisador DOX-250 é adequado para as unidades que trabalham com velocidade espacial elevada, por ser mais ativo.

Na desidrogenação de ciclohexanol os catalisadores DOX-250 e DOX-270 apresentam resultados satisfatórios, sendo que o ciclo de vida deve ser maior para o DOX-270. Cuidados devem ser tomados no processo de preparação, especialmente na lavagem, para evitar caráter ácido acentuado que diminui a seletividade e provavelmente a vida do catalisador. O tratamento alcalino conduz a catalisadores mais seletivos.

A presença de cromo, desde que em baixos teores, possivelmente aumenta a vida do catalisador; alto teor de cromo diminui muito a seletividade, tornando o processo de desidrogenação anti-econômico.

A otimização do processo de lavagem, tratamento alcalino e teor de cromo deve conduzir a catalisadores mais seletivos e maior ciclo de vida.

O estudo mais aprofundado da estrutura do catalisador, especialmente o caráter ácido, deve permitir melhor compreensão dos mecanismos da reação e auxiliar na otimização do processo de preparação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Ruddlesden, J.F., Novel Copper Catalyst and process for making it, European Patent Application - P.N.0020048, 1980
- 2) Evans, J.W. et Alli. Applied Catalysis, 7 (1983) 75-83
- 3) Tanabe, K. and Yamaguchi, T, J.Res.Inst.Catalysis. vol.14, nº1, pp. 93 - 100, 1966
- 4) Argenton, A, Gonzalez, G.S.; Processo de Preparação de Catalisadores para desidrogenação de ciclohexanol a ciclohexanona, Solicitação de Patente nº001186 - 1989.
- 5) Ciola, Remolo, Tese de Doutorado, FFCLUSP, Desidrogenação Catalítica de Alcoois, 1961, p.36.
- 6) Lel'Chuk, S.L.; et alii, Bull. Acad.Sci.URSS, Class.Sci.Chim. 1947, p.235 - 8
- 7) Church, J.M.; Joshi, H.K., Ind. Eng. Chem. 43, 1804 - 11, 1951.

Agradecimento:

Os autores agradecem aos Técnicos do Laboratório de Pesquisa da Oxiteno, pela dedicação na execução do trabalho experimental.

Tabela 10 - Influência do tratamento alcalino na desidrogenação de etanol

Catalisador	DOX-230BT	DOX-230BT	DOX-230B	DOX-250N	DOX-250N	DOX-250NT
Sódio (% peso)	1,4	1,4	0,39	0,16	0,16	0,53
V.E. (l álcool/l cat x h)	1,5	3,0	1,5	3,0	1,1	3,6
T.Início leito °C	245	248	245	251	252	252
T.Meio leito °C	245	254	251	256	258	263
T.Fim leito °C	257	264	264	265	266	266
Composição do efluente (% peso)						
Acetaldeído	27,0	26,0	24,0	21,9	21,9	31,3
Acetona	0,03	0,02	0,02	0,65	1,2	0,08
Etanol	64,2	66,4	66,1	47,3	36,3	59,8
Acetato de Etila	0,56	0,18	0,84	14,0	20,8	0,82
Butiraldeído	0,18	0,06	0,15	1,2	1,6	0,35
Metil Etil Cetona	0,03	0,02	0,05	4,7	6,9	0,15
Acetal	0,16	0,12	0,42	1,2	0,8	0,59
Crotonaldeído	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,62	1,1	0,1
n-Butanol	0,19	0,07	0,21	0,27	0,60	0,24
Acetato de Butila	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,59	1,2	< 0,01
Ácido Acético	1,4	1,2	2,4	1,5	2,6	1,7
Conversão (%)	32,5	30,2	30,8	49,7	61,4	35,9
Seletividade (%)	91	94	85	47	40	90

Tabela 11 - Avaliação do desempenho e tempo de vida do catalisador DOX-230BT na desidrogenação de etanol

V.E. (l álcool/l cat x h)	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	3,0	3,0
Tempo de Operação, hs.	93	629	1087	1516	1634	1860	2095
T.Início leito °C	245	257	256	265	273	287	316
T.Meio leito °C	245	246	244	244	252	253	269
T.Fim leito °C	257	258	257	258	269	272	294
Composição do efluente (% peso)							
Acetaldeído	27,0	26,0	25,3	25,6	27,3	25,8	31,1
Acetona	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05
Etanol	64,2	65,5	66,5	66,2	64,8	66,3	59,9
Acetato de Etila	0,56	0,41	0,31	0,31	0,22	0,30	0,40
Butiraldeído	0,18	0,13	0,10	0,12	0,12	0,28	0,83
Metil Etil Cetona	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Acetal	0,16	0,23	0,18	0,14	0,09	0,09	0,10
Crotonaldeído	< 0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,07
n-Butanol	0,19	0,17	0,14	0,14	0,13	0,18	0,40
Acetato de Butila	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
Ácido Acético	1,4	1,4	1,3	1,3	1,1	0,78	0,74
Conversão (%)	32,5	31,2	30,0	30,4	31,9	30,2	37,1
Seletividade (%)	91	91	92	92	94	94	92

Tabela 12 - Avaliação do desempenho e tempo de vida do catalisador DOX-250NT na desidrogenação de etanol

V.E. (l álcool/l cat x h)	3,6	3,6	3,6	3,6
Tempo de Operação, hs.	203	332	712	840
T.Início leito °C	265	271	282	271
T.Meio leito °C	246	246	260	272
T.Fim leito °C	267	266	270	283
Composição do efluente (% peso)				
Acetaldeído	26,2	26,5	25,7	24,6
Acetona	0,05	0,04	0,02	0,02
Etanol	65,8	65,5	66,8	67,7
Acetato de Etila	0,53	0,34	0,22	0,24
Butiraldeído	0,05	0,06	0,07	0,13
Metil Etil Cetona	0,08	0,05	0,02	0,02
Acetal	0,46	0,32	0,48	0,50
Crotonaldeído	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
n-Butanol	0,01	0,01	0,01	0,01
Acetato de Butila	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ácido Acético	1,1	1,2	0,82	0,80
Conversão (%)	31,1	31,2	30,0	28,8
Seletividade (%)	92	93	94	94

Tabela 13 - Avaliação do desempenho e tempo de vida do catalisador DOX-251BT na desidrogenação de etanol

V.E. (l álcool/l cat x h)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	2,5	3,5
Tempo de Operação, hs.	100	474	696	918	1014	1197	1228	1264
T.Início leito °C	268	275	274	283	282	296	282	266
T.Meio leito °C	267	261	263	264	262	268	261	258
T.Fim leito °C	286	288	291	290	296	304	296	293
Composição do efluente (% peso)								
Acetaldeído	36,5	39,4	41,7	40,6	40,8	40,1	30,9	26,1
Acetona	0,19	0,19	0,14	0,13	0,12	0,13	0,04	0,02
Etanol	49,2	46,2	46,5	48,5	49,1	50,0	61,1	66,5
Acetato de Etila	2,2	2,5	1,0	1,0	0,70	0,56	0,27	0,17
Butiraldeído	1,0	1,0	0,70	0,60	0,50	0,53	0,22	0,13
Metil Etil Cetona	0,15	0,43	0,17	0,13	0,10	0,06	0,02	0,02
Acetal	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Crotonaldeído	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02
n-Butanol	0,63	0,73	0,43	0,36	0,29	0,25	0,13	0,08
Acetato de Butila	0,01	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ácido Acético	3,8	3,4	3,2	2,6	2,3	2,1	1,1	0,81
Conversão (%)	51,4	50,8	50,4	49,4	48,8	47,8	37,6	30,1
Seletividade (%)	82	83	89	90	92	92	95	96

Tabela 14 - Avaliação do desempenho do catalisador DOX-270NT na desidrogenação de ciclohexanol

V.E. (l álcool/l cat x h)		0,76	1,0	2,3	2,3	2,3
Tempo de Operação (dias)		5	7	14	19	23
T.Início leito °C		250	250	251	260	250
T.Meio leito °C		250	252	240	247	242
T.Fim leito °C		250	250	250	260	250
Composição do efluente (% peso)						
CHENO	(a)	0,01	0,03	0,02	0,04	0,01
PCH		2,05	1,96	1,95	2,05	2,10
BCH		5,39	5,20	5,16	5,34	5,43
CHNONA		4,76	61,3	61,5	60,9	66,1
CHNOL		96,5	30,3	30,2	30,7	25,5
DCHEX		0,15	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
FENOL		< 0,01	0,46	0,43	0,13	0,22
CHA		< 0,01	0,04	0,02	0,03	0,01
CHDA		< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Conversão (%)		65,0	65,0	64,5	70,5	64,0
Seletividade (%)		99,1	99,2	99,7	99,6	99,8

Tabela 15 - Avaliação do desempenho do catalisador DOX-270NT na desidrogenação de ciclohexanol

V.E. (l álcool/l cat x h)		0,80	0,80	0,80	0,80
Tempo de Operação (dias)		20	20	60	100
T.Início leito °C		257	266	277	275
T.Meio leito °C		269	270	275	276
T.Fim leito °C		277	279	282	282
Composição do efluente (% peso)					
CHENO	(a)	< 0,01	0,07	< 0,01	0,03
PCH		3,28	3,33	2,36	2,39
BCH		4,03	4,66	3,95	3,94
CHNONA		4,87	65,80	4,45	68,86
CHNOL		85,16	21,01	85,96	21,41
DCHEX		0,03	0,01	0,02	0,01
FENOL		< 0,01	0,35	< 0,01	0,28
CHA		< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
CHDA		< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
ÁGUA		2,56	2,90	1,97	1,86
N.I.		1,50	1,85	1,29	1,22
Conversão (%)		75,3	75,5	74,8	75,4
Seletividade (%)		99,3	99,6	99,5	99,4

CHENO: Ciclohexeno; PCH: n-pentil-ciclohexano; BCH: n-butyl-ciclohexil-éter;
 CHNONA: ciclohexanona; CHNOL: ciclohexanol; DCHEX: dicitclohexil;
 CHA: ciclohexil-ciclohexanona; CHDA: ciclohexiliden-ciclohexanona.
 (a): Alimentação.

PARA-SELETIVIDADE, V: ANÁLISE DA ZEOLITA ZSM-5 POR XPS

. Sandra C. Castro¹
 . Sergio L. Jahn²
 . Dilson Cardoso³

RESUMO

A desaluminação de Zeolita ZSM-5 com vapor de tetracloreto de silício aumenta a sua para-seletividade. O objetivo deste trabalho é estimar, através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS), a composição química da superfície externa dessas zeolitas desaluminadas. Os resultados nos levam à conclusão que, neste processo de desaluminação, há um enriquecimento de alumínio na superfície externa da ZSM-5.

ABSTRACT

The dealumination of ZSM-5 zeolite with silicon tetrachloride increases its para-selectivity. The aim of this work is to evaluate, using the X-Ray Photoelectron Spectroscopy technique, the chemical composition of these dealuminated zeolites. The results obtained tell us that, during this dealumination process there is an enrichment of aluminum in the outside surface of the zeolite.

1. INTRODUÇÃO

O para-xileno é um aromático de grande valor industrial pois é matéria prima para a fabricação de fibras poliéster. Este xileno é obtido industrialmente, em grande parte, por desproporcionamento do tolueno, mas pode ser obtido também por alquilação do tolueno com metanol. Estas duas reações, se não forem realizadas com catalisadores específicos, são pouco para-seletivas, produzindo muita quantidade dos isômeros orto e meta-xilenos, os quais tem uma demanda industrial muito menor.

A seletividade de formação do para-xileno nas reações anteriores pode ser aumentada substancialmente se, como catalisador, for usada a zeolita ZSM-5. Isto porque esta zeolita possui canais com dimensões próximas ao do anel benzênico, o que dificulta a difusão dos isômeros orto e meta em comparação ao

¹ Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, SP
² PPH, Triunfo, RS
³ Departamento de Engenharia Química
 Universidade Federal de São Carlos

para-xileno por ser este isômero de dimensão menor.

A condição para que haja aumento na para-seletividade dessa zeolita é que a grande maioria dos sítios ácidos, responsáveis pela ação catalítica, estejam somente no interior dos canais da zeolita, e não na sua superfície externa. Caso contrário, o para-xileno após difundir pelos canais da zeolita para o exterior do grão sofre isomerização, formando o orto e meta-xileno.

Muitos tem sido os métodos empregados para reduzir a existência de sítios cataliticamente ativos na superfície externa da zeolita ZSM-5. [1,2]. Em publicação anterior [3] já tivemos a oportunidade de divulgar a influência da desaluminação desta zeolita, realizada com vapor de tetracloreto de silício.

Na figura 1 está representada a influência do teor global de alumínio, por célula unitária da zeolita, na atividade de alquilação do tolueno com metanol. Nessa figura, as linhas cheias se referem à atividade de zeolitas ZSM-5 não desaluminadas [3]. As zeolitas da série A foram obtidas aumentando-se o teor de direcionador no gel e as da série C aumentando-se o teor de água no gel [4]. Conforme poderíamos esperar, a atividade da zeolita aumenta com o teor de alumínio na sua estrutura, visto que este é o responsável pela origem dos sítios ácidos, ativos na reação de alquilação.

A linha tracejada dessa figura representa a atividade das zeolitas da série A, desaluminadas com tetracloreto de silício [3]. Como se pode notar, após a desaluminação a atividade de todas zeolitas fica praticamente constante, independentemente do teor global de alumínio. Isto parece indicar que poderia ter ocorrido uma desaluminação preferencial da parte externa das zeolitas. Se assim for, haverá agora muitos poucos sítios ativos na superfície externa da zeolita e então, possivelmente, as atividades ficam constantes tendo em vista que elas estão limitadas pelo transporte dos produtos da reação através dos canais da zeolita.

Na figura 2 está representada a influência do teor global de alumínio nas zeolitas, na formação do para-xileno, observando-se que a para-seletividade diminui com aumento do teor de alumínio. Isso mostra que, um teor muito grande de alumínio, como vimos na figura 1, embora aumente a conversão dos reagentes, leva a uma diminuição da para-seletividade. Possivelmente a diminuição da para-seletividade se deva ao aumento do número de sítios ativos na superfície externa da zeolita, e estes sítios externos provocam a isomerização do para-xileno oriundo do interior dos canais da zeolita.

A desaluminação da zeolita ZSM-5 com tetracloreto de silício não afeta somente a atividade das zeolitas, diminuindo-a, como vimos na Fig. 1, mas também a para-seletividade, como indicado nas zeolitas da série AD, (Série A desaluminada), indicadas na Fig. 2.

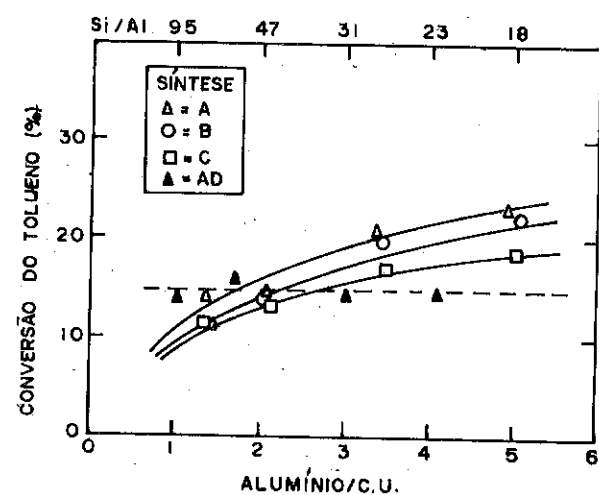


Fig. 1 Influência do teor de alumínio na ZSM-5 sobre a alquilação do tolueno com metanol. Os símbolos A, B, C se referem às diferentes composições de água ou direcionador no gel de síntese. (AD = série A desaluminada com SiCl_4). Temperatura da reação: 430°C ; velocidade espacial: $5,2\text{h}^{-1}$; razão molar tolueno/metanol = 4:1 [3,4].

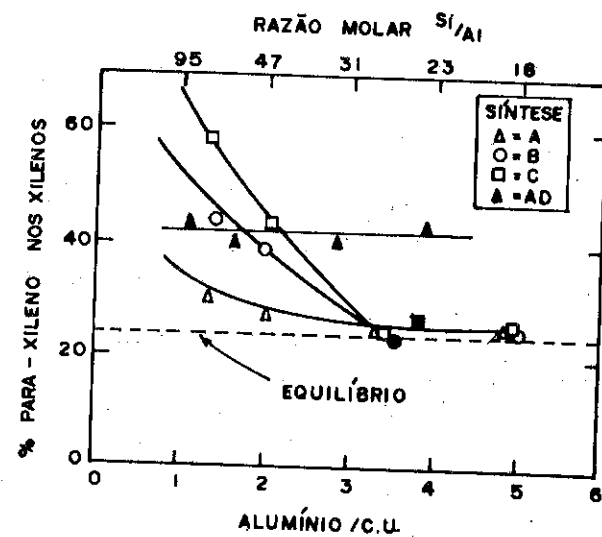


Fig. 2 Seletividade de formação do para-xileno. (AD = série A desaluminada com SiCl_4). Condições da reação: idem à Fig. 1 [3,4].

O aumento na para-seletividade provocado pela desaluminação da ZSM-5 com SiCl_4 também foi encontrado por Yashima em 1981 [1]. Segundo este autor, o tetracloreto de silício praticamente não penetra no interior dos grãos da zeólita ZSM-5 devido ao tamanho da molécula de SiCl_4 em relação aos canais da zeólita. Portanto, segundo esta interpretação, o aumento da para-seletividade nas zeólitas desaluminadas foi explicado pela desaluminação preferencial da parte externa do grão, diminuindo portanto o número de sítios ativos externos que provocam a isomerização do para-xileno. Esta explicação estaria de acordo com a justificativa para o aumento da para-seletividade com a diminuição do teor global de alumínio, por nós encontrada nas zeólitas não desaluminadas (Fig. 2.). Entretanto o processo de desaluminação da zeólita ZSM-5 feito por Yashima difere do nosso no sentido de que, após a desaluminação com SiCl_4 , aqueles autores trataram a zeólita com solução de ácido clorídrico a 60°C por dois dias, o qual também pode contribuir para a desaluminação da zeólita [8].

2. OBJETIVOS

A fim de confirmar a hipótese lançada por Yashima, de que há uma desaluminação preferencial, pelo SiCl_4 , da parte externa da zeólita, as zeólitas aqui desaluminadas foram analisadas por XPS. A análise de sólidos por XPS (Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X) ou ESCA, como também é conhecida, é um método apropriado para se conhecer a composição química de superfícies, visto que esta radiação penetra somente algumas camadas de moléculas para o interior da superfície, analisando portanto uma espessura entre 20 e 50 Angstroms. [5]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A análise de XPS foi realizada usando a excitação K-alfa do Alumínio ($1.486,6\text{ eV}$), com uma pressão de cerca 10^{-7} Torr e analisando as amostras em fita adesiva em um espectrômetro GCA-ESCA-30 da McPherson Co. As razões atômicas foram obtidas da seguinte maneira:

1o.) calculando-se as seções de choque segundo Scofield [6],

2o.) supondo-se que os caminhos livres médios são proporcionais a $E^{-0,7}$, onde E é a energia cinética do elétron,

3o.) calculando-se as áreas sob as linhas Si_{2p} e Al_{2p} por ajuste das curvas experimentais a curvas Gaussianas.

Nessas condições, as concentrações estimadas por XPS poderão conter um erro entre 20 a 30%, principalmente devido aos valores dos caminhos livres médios usados e do fraco sinal do Al_{2p} , ainda que usando um tempo médio de 7 horas para a medida dessa linha.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por XPS, das zeolitas da série A sem desaluminação e desaluminadas com SiCl_4 , está representada na Figura 3. Esses resultados estão quantificados na Tabela 01, juntamente com a composição química global das zeolitas.

Como podemos verificar na Tabela 01, as zeolitas da série A, não desaluminadas, tem uma relação Si/Al na composição global maior que na superfície. Essas zeolitas foram sintetizadas aumentando-se o teor de direcionador no gel da síntese [4]. Mantendo-se agora a razão Si/Al no gel constante (série 4) a análise por XPS indica que há um decréscimo no teor de alumínio na superfície externa ao passarmos da zeolita 4A (maior teor de direcionador no gel) para a 4C (maior teor de água no gel). Estas zeolitas, portanto, devem apresentar gradientes de concentração de alumínio ao longo dos cristais, como já reportado por alguns autores [8].

Quanto à seletividade é interessante verificar na Figura 2 que a para-seletividade das zeolitas da Série 4 (cerca de 1 átomo de Alumínio por célula unitária) aumenta da zeolita 4A para 4C, exatamente na ordem de decréscimo do teor de Alumínio na superfície externa. Assim, esse resultado reforça a idéia de que o teor de alumínio na superfície externa da zeolita ZSM-5 tem grande influência na para-seletividade, por aumentar ou diminuir a isomerização do composto para-dialquilado.

A análise por XPS das zeolitas desaluminadas (série AD), apresentaram resultados inesperados: todas as zeolitas desaluminadas tiveram uma diminuição na razão Si/Al da superfície externa, o que significa que, ao contrário do suposto por Yashima, houve um enriquecimento de alumínio na superfície durante a desaluminação. O enriquecimento de alumínio na superfície externa de zeolitas Y, ZSM-5 ou Mordenita, quando desaluminadas por uma fase gasosa (vapor de água [7,8] ou de tetracloreto de silício [8]) é um fenômeno já estudado, embora ainda não haja explicação satisfatória para essa migração. Os nossos resultados de desaluminação da zeolita ZSM-5 com tetracloreto de silício estariam portanto de acordo com os de Dwyer [8].

A explicação para o fato de que Yashima tenha encontrado uma razão Si/Al menor na superfície externa, depois da desaluminação com SiCl_4 , está no tratamento posterior com solução de ácido clorídrico. Como também já demonstrado, a desaluminação de zeolitas por uma fase líquida (solução aquosa de ácido clorídrico [8] ou de EDTA [9]), ao contrário da desaluminação gasosa, provoca um empobrecimento de alumínio na superfície externa.

Infelizmente o espectro de XPS do Alumínio não apresenta linhas diferentes quando este elemento se encontra na estrutura (configuração tetraédrica) ou fora da estrutura (configuração octaédrica). Por isso não temos condição de identificar se o

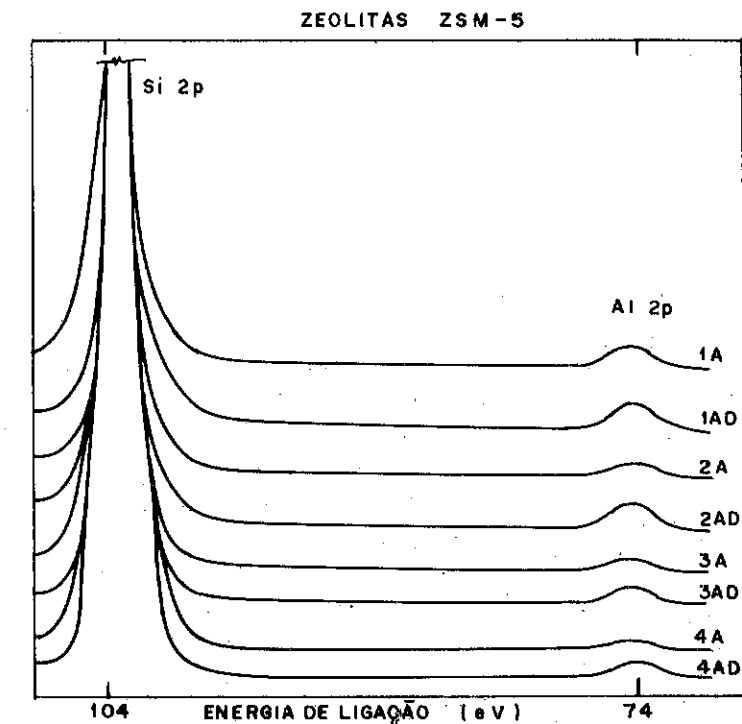


Fig. 3 Espectro de XPS do Alumínio (2p) e Silício (2p)

Zeolita	Si/Al	
	Global	XPS
1A	18	17
1AD	23	15
2A	27	26
2AD	32	18
3A	45	33
3AD	55	25
4A	68	60
4B	66	92
4C	69	100
4AD	81	26

Tabela 1: Análise química global e por XPS das zeolitas ZSM-5

alumínio enriquecido na superfície durante a desaluminação com tetracloreto de silício pertence à estrutura da zeólita ZSM-5 ou é Alumínio extra-estrutural. Mas levando-se em consideração que após a desaluminação há um aumento na para-seletividade, é provável que o alumínio seja extra-estrutural, caso contrário (estrutural) haveria um aumento no número de sítios ativos na superfície externa o que levaria à diminuição da para-seletividade.

Finalmente, a título de informação, no espectro de XPS da amostra 4B detetou-se traços de Fluor, que certamente deve ser oriundo do revestimento de Teflon da autoclave de síntese.

5. CONCLUSÕES

A síntese de zeólitas ZSM-5 com mesma relação Si/Al no gel inicial, mas diferentes teores de direcionador e água, pode levar a uma distribuição não uniforme de Alumínio nos cristais. Nas condições aqui estudadas verificou-se por XPS que um aumento no teor de direcionador ou diminuição de água no gel de síntese conduz, respectivamente, a um enriquecimento ou empobrecimento de alumínio estrutural na superfície externa da zeólita. Coerentemente com esse resultado, as zeólitas sintetizadas com mais direcionador foram menos para-seletivas que as sintetizadas com mais água no gel de síntese.

A desaluminação de zeólitas ZSM-5 com vapor de tetracloreto de silício aumenta a para-seletividade desses catalisadores. Apesar disso, ao contrário do reportado anteriormente, a desaluminação com SiCl_4 aumenta o teor de alumínio na superfície externa das zeólitas. O aumento da para-seletividade, portanto, deve ser explicado pelo fato de que esse alumínio enriquecido na superfície externa não deve pertencer à estrutura da zeólita, não gerando portanto sítios ativos para a reação de isomerização do para-xileno formado na alquilação do tolueno com metanol.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo) e ao PRONAC (Programa Nacional de Catálise) pela concessão de auxílio na execução deste trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Namba, S.; Inaka, A.; Yashima, T.; *Zeolites*, **6**, 107-110, 1986
- [2] Védrine, J. C.; *J. Catal.*, **73**, 147-160, 1982.
- [3] Jahn, S. L.; Cardoso, D.; *Anales del XI Simposio Iberoam. Catal.*, 301-310, 1987, Guanajuato, Mexico

- [4] Jahn, S. L.; Cardoso, D.; *Anais do 4o. Seminário Bras. Catal.*, 110-118, 1986, Canela, RS
- [5] Imelik, B.; Védrine, J. C.; *Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs*. Technip, Paris, 1988
- [6] Scofield, J. H.; *J. Electron Spec.*, **8**, 129, 132, 1976
- [7] Gross, Th.; Lohse, U.; Engelhardt, G.; Richter, K.-H.; Patzelová, V.; *Zeolites*, **4**, 25-29, 1984.
- [8] Dwyer, J.; Fitch, R. F.; Qin, G.; Vickerman, J.C.; *J. Phys. Chem.*, **86**, 4574-4578, 1982.
- [9] Dwyer, J.; Fitch, R. F.; Machado, F.; Qin, G.; Smyth, S. M.; Vickerman, J. C.; *J. Chem. Comm.*, **1**, 81, 422-426.

HIDROGENAÇÃO DO CO₂ NA PRESENÇA DE CATALISADORES NÍQUEL-MOLIBDÊNIO
SUPPORTADOS - ESTUDO DA SELETIVIDADE METANO/METANOL

. Luiz PROBST¹

. Joël BARRAULT²

RESUMO

A hidrogenação do gás carbônico é estudada em presença de catalisadores a base de níquel depositado sobre óxidos redutíveis ou básicos (Nb₂O₅, MnO, MnO₂, ZnO). A atividade do níquel depositado sobre os óxidos de manganês é muito maior na reação (CO₂, H₂) que na reação (CO, H₂) e além disso estes catalisadores apresentam boa estabilidade. Em presença de molibdênio depositado sobre MnO₂ e principalmente sobre ZnO o gás carbônico é convertido seletivamente em metanol. Quando baixos teores de níquel são adicionados ao molibdênio depositado sobre óxido de zinco a atividade do catalisador aumenta consideravelmente. Neste caso, os produtos majoritários são o monóxido de carbono e o metanol. Com o sistema Ni-Mo/MnO₂ a atividade é pouco modificada e os principais produtos de reação são o monóxido de carbono e o metano. Estes resultados colocam em evidência o efeito do suporte sobre as concentrações superficiais de níquel e molibdênio e a possibilidade de formação direta de metanol a partir de CO₂ ou através do intermédio do monóxido de carbono.

ABSTRACT

The hydrogenation of carbon dioxide in the presence of catalysts constituted by nickel deposited on basic or on reducible oxides (Nb₂O₅, MnO, MnO₂, ZnO) is studied. The activity of nickel deposited on manganese oxide(s) is much greater in the reaction CO₂, H₂, than in the one of CO, H₂. Moreover these catalysts have good stability. In the presence of molybdenum deposited on MnO₂ and especially on ZnO, carbon dioxide is selectively converted into methanol. When a small quantity of nickel is added to the molybdenum deposited on ZnO the activity of the catalyst increases appreciably, CO and methanol being the main products of the reaction. On the other hand with the system Ni-Mo/MnO₂ the activity is not greatly modified and here the main products of the reaction are CO and CH₄. This shows the effect the support has on surface concentrations of nickel and of molybdenum and that it is possible to obtain directly the formation of methanol starting from CO₂ or by the intermediary of CO.

¹ Prof. Adj, UFSC, Depto Química, Florianópolis, S.C

² D.R CNRS, Lab. de Catalyse en Chimie Organique

1 - INTRODUÇÃO

Até o presente momento os trabalhos realizados em hidrogenação do CO₂ tendo como meta a produção de álcoois mostram duas vias distintas de reação: a) a hidrogenação direta do CO₂ e b) a hidrogenação da mistura CO, CO₂ com este último presente em pequenas proporções.

Apesar da formação de metanol, à partir de CO₂, ser termodinamicamente menos favorável que à partir do CO (1), alguns trabalhos confirmam que esta reação ocorre e que além disso não é necessário passar por intermédio do CO (2-4). Alias, isto foi confirmado pelos estudos de Kung a partir de CO₂ marcado (5).

Pour outro lado, um número significativo de trabalhos colocaram em evidência o efeito benéfico da presença de CO₂ sobre a velocidade de formação de metanol à partir de CO e H₂. Em geral, um efeito máximo é obtido quando o teor de CO₂ fica compreendido entre 2 e 10% (6-7).

O dióxido de carbono possui diversas funções na síntese do metanol. A mais importante é a de manter um dado equilíbrio entre as formas reduzida e oxidada dos sítios ativos existentes na superfície do catalisador. Esta interpretação parece ser confirmada pelos trabalhos de Monnier et Alii (8) que mostram que o CO₂ não apresenta efeito algum na síntese do metanol quando na presença de cromita do cobre. Neste caso particular o cobre já está efetivamente estabilizado sob a forma oxidada, em combinação com o cromo.

Sneeden et Alii (4) constataram que o suporte apresenta igualmente um efeito importante na síntese do metanol. O óxido de zinco, por exemplo, favorece a hidrogenação do CO₂, enquanto que óxido de manganês é ativo somente na hidrogenação do CO.

Enfim, se a maioria destes trabalhos foram realizados com catalisadores à base de cobre (9), existem outros sistemas catalíticos que permitem efetuar a síntese do metanol à partir de CO₂ e H₂.

Nos apresentaremos, neste trabalho, resultados obtidos com catalisadores a base de níquel - molibdênio suportados e colocaremos em evidência os efeitos determinantes do molibdênio e do suporte sobre a seletividade metano/metanol.

2- PARTE EXPERIMENTAL

As reações de hidrogenação do CO₂ e do CO foram realizadas numa montagem dinâmica sob pressão (< 100 bars) (10), utilizando-se as misturas gasosas (H₂, CO₂) e (H₂, CO) com razões molares entre 2 e 3;

temperatura entre 250 e 350°C e fluxo gasoso entre 20 e 30 l/h. Os reagentes e produtos foram analisados em linha, sob pressão e a pressão atmosférica, por meio de cromatografia TCD e FID.

Uma série de catalisadores à base de níquel, de molibdênio e de níquel-molibdênio suportados, foi estudada. O efeito do suporte foi também estudado empregando-se para este fim o óxido de nióbio, o óxido de zinco e o óxido de manganês. Todos os catalisadores foram preparados por impregnação do suporte, a 80°C, a partir de soluções aquosas dos sais de níquel (nitrato de níquel) e de molibdênio (heptamolibdato de amônia).

Os sólidos obtidos foram em seguida secados a 120°C em estufa e após calcinados ao ar a 300 ou 450°C, durante 4 horas. Antes de iniciar as reações os catalisadores são reduzidos "in situ", pelo hidrogênio, a 500°C durante 12 horas.

3 - RESULTADOS

3.1 Hidrogenação do CO₂ em presença de catalisadores de níquel.

Efeito do suporte - Comparação com a hidrogenação do CO

Os resultados obtidos a 320°C são apresentados na tabela 1

Catalisador	Atividade (10 ³) molesCO ₂ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	Seletividade (%)		
		CO	CH ₄	C ₂
Ni ₁₀ -ZnO	3,2	90	10	--
Ni ₁₀ -Nb ₂ O ₅	4,7	1,6	97,8	0,5
Ni ₁₀ -MnO	24,5	0,2	99,3	0,5
Ni ₁₀ -MnO ₂	26,0	1,6	97,8	0,5

Tabela 1 : Reação (H₂, CO₂) na presença de catalisadores de níquel. Efeito do suporte (P=30 bar, V_T=30 l/h, H₂/CO₂=3, m_{cat}=10g, T_{calc.}=450°C, T_{red.}=500°C, T_{reac}=320°C).

Nos constatamos que o suporte apresenta um efeito importante sobre a atividade e a seletividade do níquel. O catalisador Ni₁₀-ZnO é pouco ativo mas apresenta uma excelente seletividade em monóxido de carbono. A reação essencial que se produz é a reação de deslocamento invertida,



Observa-se ainda que este catalisador é pouco hidrogenante e igualmente pouco dissociante face ao monóxido de carbono.

Contrariamente, quando se utilizam os óxidos de manganês como suporte, a atividade do metal é multiplicada por 10 e o catalisador torna-se fortemente metanizante. Por outro lado, não observa-se efeito importante de desativação em função do tempo de trabalho, comportamento contrário ao que geralmente ocorre com a reação (CO, H₂) (11).

Embora ocorra uma certa desativação destes catalisadores durante a conversão do gás de síntese, ela é, entretanto, menos marcante que a dos catalisadores convencionais de níquel depositado sobre alumina (12).

A partir dos resultados apresentados na tabela 2 e daqueles apresentados na tabela 1 observa-se que a atividade e a seletividade dos catalisadores não são semelhantes nas reações (CO, H₂) e (CO₂, H₂).

Catalisador	Atividade (x10 ³) molesCO h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	Seletividade						
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺ Oxig
Ni ₁₀ -Nb ₂ O ₅	15	72,5	6,5	--	14	--	6,5	ε -
Ni ₁₀ -ZnO	3	38	38	-	12	5	-	ε 7
Ni ₁₀ -MnO	2	29	26	8	31	4	1	ε ?
Ni ₁₀ -MnO ₂	1	21,5	60	9	4,5	2	-	ε ?

Tabela 2 : Reação (CO, H₂) na presença de catalisadores de níquel. Efeito do suporte.

(P=30 bar, V_T=30 l/h, H₂/CO=3, m_{cat}=10g, T_{calc.}=450°C, T_{red.}=500°C, T_{reac}=320°C)

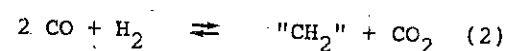
A ordem das atividades em função do suporte, para a reação (CO, H₂) à 320°C - Tabela 2 - é praticamente inversa daquela obtida para a reação (CO₂, H₂) Tab 1.

Os catalisadores Ni/óxido de nióbio são mais ativos e mais metanizantes. A repartição dos produtos é sensivelmente modificada pelos catalisadores Ni/óxido de zinco e Ni/óxidos de manganês. A seletividade em metano e consideravelmente diminuída e observa-se :

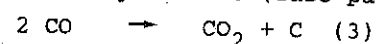
a) uma formação significativa de hidrocarbonetos leves, em particular com o monóxido de manganês, o que concorda com catalisadores a base de ferro (13).

b) uma seletividade significativa em álcoois leves quando o suporte é o óxido de zinco. Nos obtivemos, aliás, uma seletividade análoga com certos catalisadores Ni/MnOx (11).

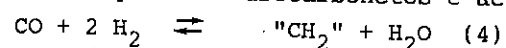
c) uma importante produção de CO₂ quando o dióxido de manganês é o suporte. De fato, é possível que os suportes à base de óxidos de manganês provoquem uma mudança no esquema reacional. Com estes sólidos a formação dos hidrocarbonetos seria acompanhada da formação de gás carbônico através da reação,



e/ou pela dismutação do CO (caso particular para o catalisador Ni/MnO₂)



Por outro lado, quando o níquel é depositado sobre óxido de zinco e óxido de nióbio a formação de hidrocarbonetos é acompanhada da formação de água



sendo que esta última pode ser, em seguida, convertida por meio da reação "water gas shift" (caso do Ni/ZnO)



3.1 Influência do molibdênio sobre as propriedades do níquel na hidrogenação do CO₂

No decurso dos trabalhos realizados para aumentar a tioreistência dos catalisadores de metanização do gás de síntese observou-se que o molibdênio modifica sensivelmente a seletividade do níquel (12). Uma fração de álcoois, não desprezível, pode ser obtida (11,14) o que esta de acordo com os trabalhos de Tatsumi et Alii (15,16).

Nos examinamos, igualmente, o comportamento de alguns destes catalisadores na reação (CO₂, H₂) e os resultados, à 250°C, são apresentados na tabela 3.

Catalisadores	Atividade (x 10 ³) moles CO ₂ h ⁻¹ g ⁻¹ cat	Seletividade (%)						
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	MeOH	EtOH	CO CO+Hid.
Mo ₁₀ -MnO ₂	0,06	16	-	-	-	84	-	-
Mo ₁₀ -ZnO	0,25	9,8	1,5	-	-	88	-	0,5
Ni ₃ -Mo ₇ -MnO ₂	0,06	92	-	-	-	8	-	0,9
Ni ₃ -Mo ₇ -ZnO	1,2	33	5	1,5	0,5	58	1,5	0,6

Tabela 3 : Influência do molibdênio na hidrogenação do gás carbônico.
(P=50 bar, V_T=20 l/h, H₂/CO₂=2, m_{cat.}=20g, T_{Calc.}=300°C,
T_{red.}=500°C, T_{reac.}=250°C)

Em primeiro lugar observa-se que os catalisadores Mo/MnO₂ e Mo/ZnO transformam seletivamente o CO₂ em metanol (80 à 90%) sendo que a atividade do catalisador Mo/ZnO é bem superior aquela do Mo/MnO₂. Isto confirma as hipóteses de Sneed (4) de que o ZnO é um suporte apropriado para a ativação do CO₂. Outra diferença importante entre estes dois catalisadores é a seletividade em monóxido de carbono. Ela é nula quando o MnO₂ é utilizado como suporte e é de 50% com o ZnO.

Desde que uma pequena porcentagem de níquel é adicionada ao molibdênio depositado sobre óxido de zinco ou sobre óxido de manganês, as atividades e seletividades do molibdênio são fortemente modificadas. Além disso, pode-se constatar, à partir da tabela 3, que estas modificações diferem segundo o suporte utilizado.

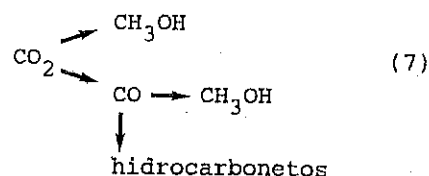
Com o catalisador Ni-Mo/MnO₂ observa-se que a adição do níquel ao molibdênio conduz à um catalisador essencialmente metanisante sem modificação apreciável da atividade.

Ao contrário, para os catalisadores Ni-Mo/ZnO a atividade é aumentada e superior a do Ni/ZnO (a reação foi realizada à 250°C e não à 320°C como no caso dos catalisadores à base de níquel). Entretanto, a seletividade em metanol, embora majoritária, é diminuída em proveito do metano e de hidrocarbonetos leves. Finalmente, observam-se seletividades igualmente elevadas em monóxido de carbono, mostrando que a reação principal com estes dois últimos catalisadores é:



Torna-se assim evidente que, nos dois casos, existe uma interação e

modificação recíproca das propriedades catalíticas do níquel e do molibdênio. Assim, estes resultados parecem mostrar a existência de duas possibilidades de formação de metanol; a partir de CO_2 e/ou a partir de CO .



4 - CONCLUSÃO

Nós mostramos, neste trabalho, o comportamento particular do níquel quando depositado sobre óxidos redutíveis e/ou semi-condutores: os catalisadores resultantes são ativos e seletivos na metanização do CO_2 . No caso dos catalisadores Ni - suporte, uma comparação das atividades e seletividades mostra que certas etapas reacionais envolvidas na transformação do (CO, H_2) ou do $(\text{CO}_2, \text{H}_2)$ são diferentes. Efetivamente, mesmo que o monóxido de carbono seja um intermediário da transformação do CO_2 , a atividade destes catalisadores, exequando o $\text{Ni-Nb}_2\text{O}_5$, é maior na conversão do CO_2 que na do CO . Duas razões podem ser propostas para explicar estas diferenças de comportamento:

1) Um efeito de diluição das moléculas de CO (17), ou de espécies hidrocarbonadas na superfície do sólido, pelos átomos de oxigênio provenientes da dissociação do CO_2 .

2) A presença do oxigênio na superfície do catalisador inibe a formação de depósitos carbonados e conduz assim a uma superfície reacional diferente daquela obtida quando da conversão do CO . Por outro lado, quando o molibdênio é depositado sobre os mesmos suportes, obtêm-se catalisadores particularmente seletivos em metanização do CO_2 . Finalmente, quando estudamos os catalisadores mistos Ni-Mo constatamos um efeito de sinergia com o catalisador Ni-Mo/ZnO: aumento significativo da atividade. Contudo,

este aumento se faz em detrimento da seletividade em metanol e estudos complementares devem ser feitos para otimizar esta seletividade. Para os catalisadores a base de molibdênio, a seletividade elevada em metanol, a partir da reação $(\text{CO}_2, \text{H}_2)$ mostra que i) a dissociação do CO_2 ou do CO não ocorre ii) ou que a transformação em metanol é mais rápida que a dissociação e hidrogenação em metano e em hidrocarbonetos superiores.

Os resultados de redução em temperatura programada mostram que o molibdênio não se reduz totalmente mesmo a altas temperaturas (800°C) (11). Isto confirma a hipótese precedente da quimisorção não dissociativa dos óxidos de carbono sobre os centros reacionais parcialmente reduzidos e formação de metanol via espécies formiatos superficiais (4).

Com a adição de níquel ao molibdênio suportado por MnO_2 , o CO_2 é majoritariamente convertido em metano como consequência de um fenômeno ou de segregação superficial do níquel favorecidos pela formação de entidades mistas NiMn_xO_y . Por outro lado, se o níquel é adicionado ao molibdênio suportado por ZnO , a produtividade em metanol fica sensivelmente aumentada em relação aos dois sistemas de referência e isto pode resultar da formação de espécies mistas NiMo_xO_y dispersas na superfície do óxido ou zinco em analogia as proposições de TATSUMI (16).

Afim de verificar estas hipóteses a caracterização da superfície destes sólidos, antes e após a reação, devem ser efetuadas e a natureza dos intermediários reacionais implicados na conversão do gás carbônico devem ser precisados.

Agradecimentos: Um dos autores L. PROBST, agradece especialmente ao CNPq e a UF Sta. Catarina por terem permitido a realização deste trabalho em cooperação com a U.R.A. CNRS 350 a POITIERS (FRANÇA).

REFERÊNCIAS

- 1 D.R. STULL, E.F. WESTRUM, G.C. SINKE; The Chemical Thermodynamics of organic compounds, J. WILEY New York (1969).

- 2 A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER; J. Chem. Res., 72, 934 (1981).
- 3 Y. AMENOMIYA, T. TAGAWA, in "Proc. 8th Int. Cong. Catal.", 2, 557 (1984).
- 4 B. DENISE, R.P.A. SNEEDEN; 1) Chem. Tech., 108 (1981)
2) Appl. Catal., 28, 235 (1986).
- 5 H.H. KUNG, M. GARLAND, D. WILLCOX, G. LIU; J. Catal., 96, 251 (1985).
- 6 K. KLIER, Adv. Catal., 31, 243 (1981).
- 7 T. FORTIN, These, POITIERS, 1986.
- 8 J.R. MONNI, G. APAI, M.J. HANRAHAN, J. Catal. 88, 523 (1984).
- 9 G.C. CHINCHEN, P.J. DENNY, J.R. JENNINGS, M.S. SPENCER, K.C. WAUGH, Appl. Catal., 36, 1 (1988).
- 10 V. PERRICHON, P. TURLIER, J. BARRAULT, C. FOURQY, J.C. MENEZO, Appl. Catal., 1, 169 (1981).
- 11 L. PROBST, These, POITIERS, 1989.
- 12 J. BARRAULT, M. GHAZI, Bull. Soc. Chim., 1, 32 (1986).
- 13 a) J. BARRAULT, C. RENARD, Nouv. J. Chimie, 7-3, 149, 1983.
b) J. BARRAULT, C. RENARD, Appl. Catal., 14, 133 (1985).
- 14 J. BARRAULT, M. GHAZI, L. PROBST, P. COURTY, P. CHAUMETTE, Fr. 8802010 (1988).
- 15 T. TATSUMI, A. MURAMATSU, H. TOMINAGA; Appl. Catal., 34, 77 (1987).
- 16 T. TATSUMI, A. MURAMATSU, T. FUKUNAGA, H. TOMINAGA, Proc., 9th Int. Cong. Catal., 2, 618 (1988).
- 17 M. PIJOLAT, V. PERRICHON, M. PRIMET, P. BUSSIÈRE, J. Mol. Catal., 17, 367 (1982).

EFEITOS DE ADITIVOS SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS E SOBRE A TIORESISTÊNCIA DE CATALISADORES Ni/Al_2O_3 NA REAÇÃO DE TOLUENO E VAPOR D'ÁGUA

DANIEL DUPREZ¹
MAGALY MENDEZ²
SÔNIA HICKEL PROBST³

RESUMO

Uma série de catalisadores com 5% de Ni depositado sobre alumina previamente impregnada com K, Na e Cr foi preparada e caracterizada. A caracterização foi realizada determinando-se a quantidade de níquel reduzido, através da quimissorção de oxigênio a 500°C, como também a dispersão do níquel reduzido através da quimissorção de hidrogênio a temperatura ambiente. Essa série de catalisadores foi completada por um outro catalisador preparado sobre alumina impregnada de íons sulfato (500 ppm). Os catalisadores foram testados na dealquilação do tolueno a 460°C ($H_2O/TOL = 6$, $WHSV = 1,2 h^{-1}$) na presença ou não de um teor de S entre 1 e 50 ppm. Os aditivos modificam pouco o tamanho da partícula de níquel mas aumentam consideravelmente sua redução. Na ausência de enxofre, os aditivos modificam pouco a atividade inicial mas os alcalinos aumentam a resistência à formação de coque enquanto que o cromo melhora sensivelmente a seletividade em benzeno. Todos os aditivos (Na, K, Cr) aumentam a tioresistência do níquel, contudo, estes efeitos positivos diminuem se a quantidade de aditivo aumenta (> 3-4%). O enxofre adicionado de maneira homogênea pela impregnação de alumina com os íons sulfato é um excelente promotor da seletividade do níquel.

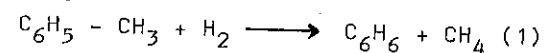
ABSTRACT

A series of 5% nickel catalysts supported on alumina doped with K, Na and Cr was prepared and characterized by the extent of metal reduction (deduced from Oxygen uptake at 500°C) and by the metal dispersion (deduced from hydrogen chemisorption at 20°C). A catalyst doped with sulfate ions (500 ppm) was also prepared. Toluene steam dealkylation (460°C, $H_2O/TOL=6$, $WHSV = 1.2 h^{-1}$) was carried out on this series of catalysts with sulfur-free toluene and with toluene containing 50 ppm S as thiophene. The additives do not change very much the particle size of nickel but increase its reducibility. With sulfur-free toluene, the additives do not change very much the initial activity but the alkaline increase the resistance to coking whereas chromium improves significantly the selectivity to benzene. All the additives increase the thioresistance of nickel. Nevertheless these positive effects cease when the amounts of additive are too high (> 3-4%). Sulphur homogeneously added to Ni/Al_2O_3 (by doping with SO_4^{2-}) is a remarkable promoter of selectivity.

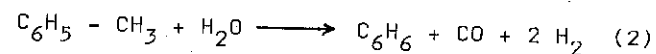
- 1 Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UA CNRS 350, Poitiers, France
- 2 CENATEC C.A., Caracas, Venezuela
- 3 UF Stª Catarina, Depto de Química, Trindade

1. INTRODUÇÃO

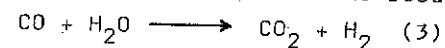
Na indústria petroquímica o benzeno é geralmente preparado pela hidrodealquilação, térmica ou catalítica, do tolueno a 700°C e 30 bar segundo a reação:



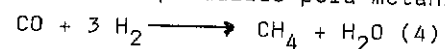
A dealquilação do tolueno pode também ser efetuada em presença de vapor d'água à 400-500°C sobre os metais do grupo 8 (Rh e Ni principalmente) (1-6):



Esta segunda reação é particularmente recomendada para as áreas industriais deficitárias em hidrogênio. O gás produzido ao mesmo tempo que o benzeno contém 60 a 70% de hidrogênio, 3 a 8% de monóxido de carbono e 15 a 20% de dióxido de carbono resultante da reação de "Shift":

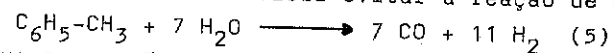


e ainda metano produzido pela metanização do monóxido de carbono:

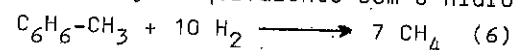


Uma outra vantagem da dealquilação em presença de vapor d'água é a possibilidade de tratar misturas aromáticas ao invés dos produtos puros (7) como também os alquilbenzenos superiores (8-10). Nestes casos, o forte consumo de hidrogênio impede a hidrodealquilação, contudo, dois problemas aparecem no desenvolvimento do processo com vapor d'água:

a) a seletividade é geralmente inferior ao processo com hidrogênio. Na verdade, torna-se mais difícil evitar a reação de degradação:



do que na reação equivalente com o hidrogênio:



Portanto, é geralmente necessário utilizar aditivos ao metal principal ou utilizar sistemas bimetálicos (5, 11) para aumentar consideravelmente a seletividade.

b) em consequência dos metais utilizados a tioresistência é geralmente muito fraca. Na ausência de enxofre ocorre, no início da reação (0-1 h), uma desativação muito rápida pela formação de coque e depois o catalisador se estabiliza. Na presença de enxofre o catalisador continua a se desativar mesmo após a primeira hora de reação e a desativação será tanto mais rápida quanto o teor em enxofre for maior (12). A relação S/Ms (átomos de enxofre que passam por átomo de metal acessível), extrapolada

à atividade nula, caracteriza a tioresistência do catalisador: quanto maior o seu valor, maior é a tioresistência do metal. Os metais se classificam em ordem decrescente da relação S/Ms: Ni Rh Pt Pd Ir (13). A tioresistência do Ni depende do grau de redução (14). A presença de espécies Ni^{2+} parece proteger a função metálica. Assim, a tioresistência pode ser multiplicada por 4 se o grau de redução passa de 85-90% a 50%. O objetivo é estudar aqui, o efeito de alguns aditivos: K, Na, Cr e SO_4^{2-} sobre as propriedades catalíticas e a tioresistência de catalisadores com 5% de níquel depositado sobre alumina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e caracterização dos catalisadores

O suporte utilizado é uma alumina cúbica, fornecida pela Rhône-Poulenc ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, raio médio dos microporos de 4 nm, principais impurezas: Na+Fe+Si 400 ppm, granulometria de 1 mm). Ela foi modificada por diferentes aditivos antes de ser impregnada com o metal. Os sais empregados foram o nitrato de potássio, o carbonato de sódio, o nitrato de cromo, o sulfato de amônia e o nitrato de níquel. Cada impregnação foi realizada em meio aquoso com volume de aproximadamente 4 vezes o volume poroso da quantidade de suporte utilizado para a preparação. A solução era então evaporada sob agitação e o sólido resultante seco a 120°C e calcinado a 450°C durante 4h. As mesmas operações eram repetidas para a impregnação do níquel.

O grau de redução ($R\% = 100 \times [\text{Ni}_R]/[\text{Ni}_T]$ onde $[\text{Ni}_R]$ e $[\text{Ni}_T]$ são respectivamente as quantidades de níquel reduzido e níquel total) como também a dispersão da fase metálica ($D\% = 100 \times [\text{Ni}_S]/[\text{Ni}_R]$ onde $[\text{Ni}_S]$ é a quantidade de níquel na superfície do catalisador) são determinados com um aparelho cromatográfico (pulsos) descrito anteriormente (15). Os catalisadores são reduzidos sob hidrogênio a 500°C durante 14 horas e degazados a esta mesma temperatura sob argônio ultrapuro ($< 1 \text{ ppm O}_2$).

Os valores de R% são deduzidos das quantidades de oxigênio adsorvido a 500°C supondo que cada átomo Ni^0 de Ni_R é então reoxidado em NiO . Um estudo comparativo da caracterização de catalisadores com níquel, através de quimissorção e magnetismo, mostrou que a adsorção de oxigênio a 500°C conduz a valores de R% superestimados em aproximadamente 10% (16). Foi considerado, então, este fator de 10% para corrigir os valores de R%.

As dispersões são calculadas a partir das quantidades de hidrogênio adsorvido a 25°C, supondo $\text{H}/\text{Ni}_S = 1$.

2.2. Dealquilação do tolueno pelo vapor d'água. Determinação da tioreistência.

A reação é efetuada num reator contínuo a 460°C e pressão atmosférica (relação molar água/tolueno = 6, velocidade espacial mássica: 1,2 h⁻¹). Os reagentes, tolueno e água, são injetados e, em seguida vaporizados e misturados antes de atingirem o leito catalítico. Os produtos condensados formam uma fase aquosa e uma fase orgânica contendo o benzeno e o tolueno (também traços de xilenos). Os gases são analisados: o hidrogênio com peneira molecular 5 Å (1 m, 250°C, gás de arraste N₂); CO, CH₄ e CO₂ com Porapak Q (1,5m, 25°C; gás de arraste H₂); CH₄, benzeno e tolueno com SE 30 (capilar 25 m, 60°C, gás de arraste N₂). Esta última coluna é utilizada para analisar a fase orgânica condensada.

Para medir a tioreistência adicionamos ao tolueno puro, 50 ppm (peso) de enxofre na forma de tiofeno. Os resultados são apresentados como "atividade reduzida", r/ro, em função do tempo, onde r representa a atividade no tempo t e ro a atividade inicial. De uma maneira geral a conversão foi de 0 a 60%, permitindo utilizar as fórmulas para um reator integral já detalhadas anteriormente (14).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

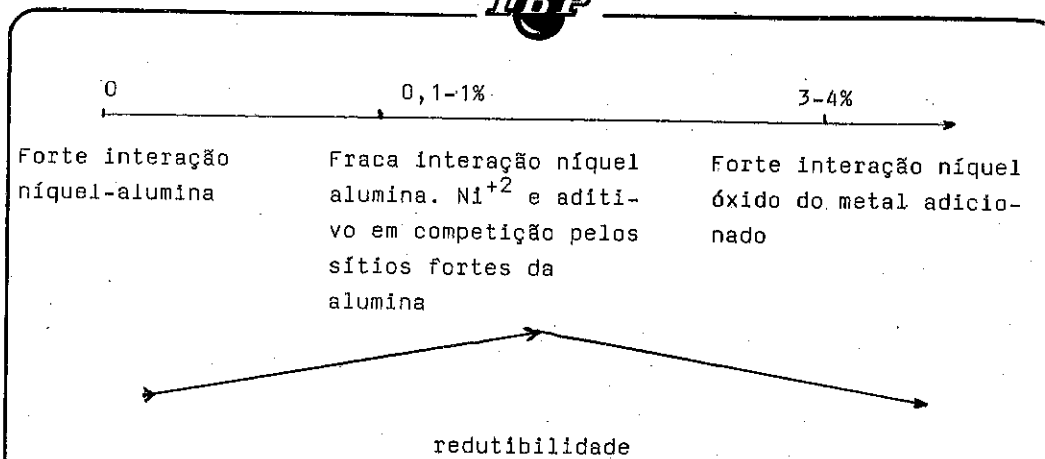
3.1. Preparação e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores são representados pelo símbolo NiXxA onde X significa o símbolo químico do aditivo (SO para o sulfato), x o teor mássico em porcentagem (aproximada ao inteiro superior) e A representa o suporte alumina. Os teores de níquel são todos próximos de 5%. Os resultados das caracterizações são apresentados na Tabela 1. A dispersão do catalisador modificado pela adição de íons sulfato (NiSOA) não é indicada porque a quimissorção do hidrogênio permite atingir somente a área metálica livre que não possui nenhuma relação direta com a granulometria.

Tabela 1 - Caracterização dos catalisadores com 5% de Ni depositados sobre alumina modificada.

Nº	Catalisador	% peso		teor atômico (mol g ⁻¹)			R(%)	D(%)
		Ni	aditivo	Ni _T	Ni _R	Ni _S		
1	NiA(referência)	5,25	0	893	580	43,0	65	7,4
2	NiK ₁ A	4,55	0,47	775	782	50,1	100	6,4
3	NiK ₃ A	5,52	2,68	940	803	45,3	85	5,6
4	NiNa ₁ A	4,87	0,33	830	802	48,9	97	6,1
5	NiCr ₁ A	5,60	0,88	954	856	44,0	90	5,2
6	NiCr ₄ A	5,73	3,82	976	707	49,6	73	7,0
7	NiSOA	5,16	0,05	876	747	5,8	85	

As caracterizações realizadas com os suportes (não apresentados na Tabela 1) confirmaram que alguns dos sólidos não adsorviam hidrogênio a temperatura ambiente. Um resultado analogo foi obtido com oxigênio a 500°C, a exceção das aluminas modificadas pelo cromo. Os valores encontrados para Cr₁A e Cr₄A respectivamente 137 e 543 μmoles átomos de O g⁻¹ foram utilizados para corrigir os valores obtidos com NiCr₁A e NiCr₄A e determinar assim a quantidade de oxigênio adsorvida pelo níquel a 500°C. De uma maneira geral a presença dos aditivos K, Na e Cr não modifica a dispersão da fase metálica: em todos os casos o tamanho das partículas de níquel, d_{Ni} (nm) calculado a partir da relação d_{Ni} = 98/%D (16), é quase de 15 nm. Por outro lado, os mesmos aditivos melhoram consideravelmente a redutibilidade do níquel. Constata-se, entretanto, que existe uma quantidade ideal de aditivo a ser utilizada: a redutibilidade do níquel diminui passando de NiK₁A a NiK₃A e de NiCr₁A a NiCr₄A. A hipótese mais provável é de que os íons adicionados ocupem parcialmente as posições da estrutura da alumina que conduzem à formação de aluminatos. O níquel, sendo impedido de ocupar estas posições, permanece na forma de óxido facilmente redutível. A teores mais elevados, o aditivo modifica consideravelmente a superfície da alumina e de tal maneira que a vizinhança do íon níquel é mais próxima do óxido do metal adicionado que da alumina. Nestas condições a interação metal-suporte é mais forte e a redutibilidade diminui.



3.2. Testes catalíticos em ausência de enxofre

As atividades específicas iniciais r_0 (moléculas de tolueno transformadas por átomo de níquel acessível e por hora) como também as atividades após 2 horas de reação, r_2 , são apresentadas na Tabela 2. Nesta mesma tabela são mostradas as seletividades em benzeno à 20% de conversão.

Tabela 2 - Atividades e seletividades dos catalisadores na dealquilação do tolueno pelo vapor d'água a 460°C, em ausência de enxofre

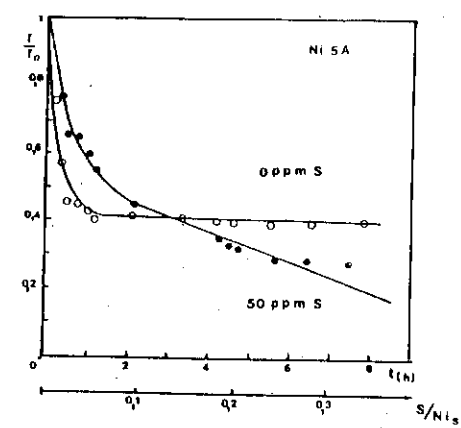
Catalisador	r_0 (h ⁻¹)	r_2 (h ⁻¹)	seletividade S_B à 20% de conversão
NiA	160	75	62
NiK ₁ A	170	105	63
NiK ₃ A	350	55	60
NiNa ₁ A	145	80	64
NiCr ₁ A	120	60	67
NiCr ₄ A	70	40	68

Constatamos que a atividade inicial dos catalisadores é pouco modificada quando o aditivo está presente a menos de 1% sobre a alumina. Neste caso, o potássio induz uma estabilidade significativa ao catalisador. Para altos teores de aditivo as propriedades catalíticas são profundamente modificadas: o potássio aumenta a atividade, contudo este aumento é efêmero. O cromo diminui de maneira acentuada a atividade. Quando a seletividade em benzeno, parece ser melhorada pelo cromo e pouco modificada pelos

alcalinos. O comportamento destes últimos pode ser explicado ou pelos efeitos eletrônicos sobre o níquel propriamente dito ou pelas modificações das propriedades ácido-básicas do suporte ou ainda por estes dois efeitos simultaneamente. Em verdade já é sabido que a acidez do suporte pode modificar as propriedades eletrônicas do metal (17). Os alcalinos teriam assim um duplo efeito: diminuição da formação de coque sobre o suporte pela neutralização de sua acidez e diminuição do caráter eletrofilico das partículas metálicas. Contudo, este último efeito, preponderante para altos teores em alcalinos, poderia atuar negativamente sobre a estabilidade do catalisador, quer dizer, sobre a velocidade de formação e sobre a toxicidade do depósito de carbono sobre o metal. O papel desempenhado pelo Cr é mais difícil de explicar. Uma hipótese possível seria de que para altos teores a interação níquel-cromo aumentaria e que um efeito eletrônico ou mesmo a formação de ligas poderia acontecer, diminuindo assim a atividade. Esta interpretação é baseada no fato de que uma parte do cromo superficial apresenta uma valência inferior a +3 após a redução. Fato este, por sua vez, comprovado porque o suporte Cr₂O₃-Al₂O₃ é capaz de adsorver quimicamente o oxigênio após a redução. Convém salientar que o óxido de cromo produz sobre o níquel o mesmo efeito promotor sobre a seletividade que o produzido sobre o ródio (3,18,19).

3.3. Testes catalíticos em presença de enxofre. Tioresistência

As curvas r/r_0 , em função do tempo, estão representadas nas figuras 1 a 5 para as experiências realizadas com o tolueno contendo 50 ppm de enxofre. (NiNa₁A comparável a NiK₁A não foi representado). A título de comparação estão também representadas as curvas obtidas com o tolueno puro, sem enxofre. Em todos os casos o tolueno diminui a estabilidade, a longo prazo, dos catalisadores. Contudo, as diferenças mais significativas são observadas variando-se os aditivos e seus teores. É evidente, por exemplo, que os catalisadores NiK₁A e NiCr₁A apresentam uma melhor tioresistência que o catalisador de referência NiA. A resistência ao envenenamento é avaliada pela razão S/Ni_0 extrapolada a atividade nula. Os resultados são dados para cada catalisador na tabela 3.



FIGURAS 1-5 : Curvas de desativação de catalisadores a base de níquel na dealquilação do tolueno pelo vapor d'água. Massa do cat.=1,73g, fluxo de tolueno=2,06 gh⁻¹, razão molar H₂O/Tol=5,9, Temp = 460°C

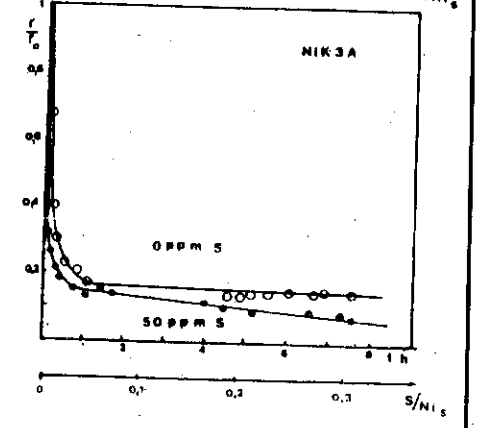
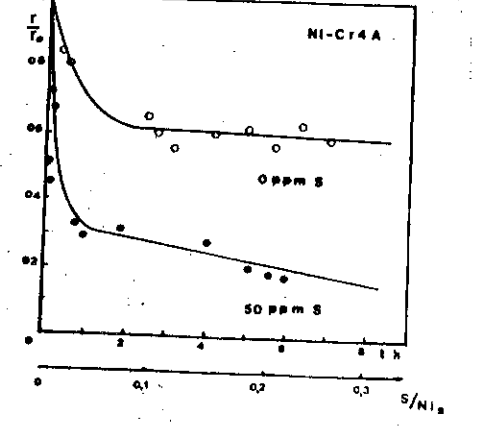
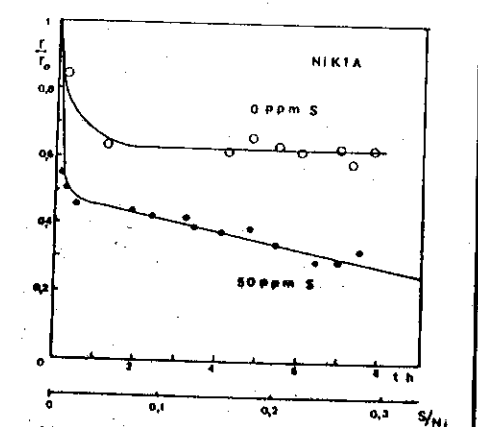
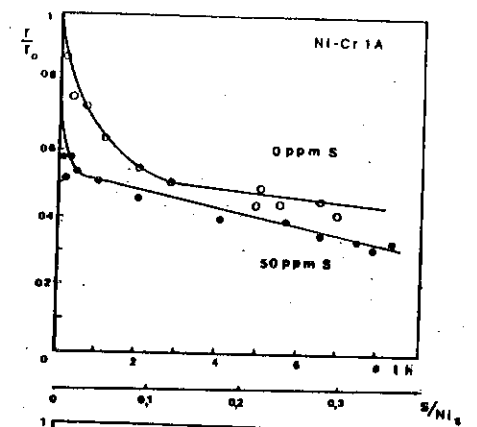


Tabela 3 - Razão S/Ni_S (átomos de enxofre que passam por átomo de níquel acessível) extrapolada à atividade nula para os catalisadores Ni5%/alumina.

Catalisador	S/Ni _S	R %	D %
NiA	0,61	65	7,4
NiK ₁ A	0,81	100	6,4
NiK ₃ A	0,43	85	5,6
NiNa ₁ A	0,80	97	6,1
NiCr ₁ A	0,89	90	5,2
NiCr ₄ A	0,53	73	7,0

A tabela 3 confirma a tendência observada nas figuras 1 a 5. É evidente que o efeito positivo dos atídivos desaparece quando eles estão presentes em teores elevados. Como todos os catalisadores são mais reduzidos que o catalisador de referência NiA, a redução parcial não pode explicar o aumento à tioreistência, pois, um efeito contrário deveria ser observado. Por exemplo, para um catalisador Ni/Al₂O₃ reduzido a 85% obtivemos valores de S/Ni_S inferiores a 0,4 (14). No entanto, o efeito de redução parcial pode explicar os resultados observados com NiK₃A e NiCr₄A.

3.4. Efeitos dos íons sulfatos adicionados aos catalisadores

Nas experiências anteriores, para uma dada conversão, a seletividade modificava pouco, quer seja em presença ou ausência de enxofre. Um resultado analogo foi obtido com o ródio (12) e foi interpretado como um envenenamento frontal do leito catalítico: o enxofre deposita-se primeiro na parte superior do leito catalítico e invade progressivamente o restante do catalisador. O fenomeno ocorre como se a quantidade de catalisador ativo (não envenenado pelo S) diminuisse regularmente. A atividade diminui, mas a seletividade, em função da conversão, não é modificada. Esta interpretação foi confirmada pelas diversas análises realizadas na superfície dos catalisadores Rh/Al₂O₃ e em diferentes pontos de leito catalítico com função do tempo (20).

O efeito dos íons sulfatos adicionados aos catalisadores são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Efeito do aditivo ion sulfato sobre a atividade e seletividade de dos catalisadores Ni5%/Alumina

	r/r_0^* a $t=0^{(a)}$	Seletividade à 5% de conversão
NiA	1	57
NiSOA (500 ppm SO_4^{2-})	0,15	78

(a) r_0^* = atividade inicial do catalisador NiA;

A atividade do catalisador NiSOA é aproximadamente 15% da atividade do catalisador NiA (que não contém sulfato). Esta diminuição de atividade concorda bem com as quantidades de hidrogênio adsorvidas quimicamente sobre os dois catalisadores (5,8 moles Hg^{-1} para NiSOA e 43 para NiA). Contudo o resultado mais surpreendente é obtido com o aumento de 20% na seletividade com o catalisador pré-impregnado de enxofre. Este resultado confirma que o enxofre introduzido de maneira homogênea sobre o catalisador é um veneno seletivo para a reação que inibe mais a degradação do núcleo que a dealquilação. Para as amostras com teores mais elevados em S obtiveram-se seletividades de até 85% com conversões de 3 a 4%. Infelizmente, a alta diminuição da atividade específica não permite generalizar, para o níquel, este meio de promoção da seletividade.

REFERÊNCIAS

- (1) HAENSEL, V., US patent 2 436.923 (1948).
- (2) RABINOVICH, G.L., et MOZHAIKO, V.N., Dealquilação do tolueno em presença de vapor d'água sobre os metais do grupo da platina *Neftekhimiya*, Moscou, 15, 373-9 (1975).
- (3) KOCHLOEFL, K., Dealquilação do tolueno pelo vapor d'água sobre Rh/Cr_2O_3 in *6th Int. Congr. Catalysis*, Londres, 1976, The Chemical Society, Londres, 1977 p 1122.
- (4) GRENOBLE, D.C., Química e catalise da reação $H_2O/Tolueno$, *J. Catal.*, San Diego, 51, 203-211 (1978).
- (5) DUPREZ, R., et GRAND, M., Brevet Français 2 411 820 et 2 420 517 et US Patent 4 238 368.
- (6) DUPREZ, D., PEREIRA, P., MILOUDI, A., et MAUREL, R., Papel cinético das espécies oxigenadas no mecanismo da dealquilação do tolueno pelo

vapor d'água, *J. Catal.*, San Diego, 75, 151-163 (1982).

- (7) DUPREZ, D., et GRAND, M., Brevet Français 2 437 391 et US Patent 4 268 702.
- (8) OSADCHENKO, A.I., RABINOVICH, G.L., TREIGER, L.M., TAKAREVA, A.A. et SHERSTOBOYEVA, N.V., Reação catalítica do pseudocumeno em presença de vapor d'água, *Neftekhimiya*, Moscou, 14, 377-382 (1974).
- (9) DUPREZ, D., MILOUDI, A., DELAHAY, G., et MAUREL, R., "Reforming" Seletivo a vapor de monoalquil e de dialquilbenzenos sobre Rh, *J. Catal.*, San Diego, 90, 292-304 (1984).
- (10) DUPREZ, D., MILOUDI, A., DELAHAY, G., et MAUREL, R. "Reforming" seletivo a vapor de monoalquil e de dialquilbenzenos sobre Rh *J. Catal.*, San Diego, 101, 56-66 (1986).
- (11) COURTY, P., RABINOVICH, G.L., MOZHAIKO, V.N., et LE PAGE, J.F., US Patente 4 340 504 (1982).
- (12) DUPREZ, D., MENDEZ, M., DELAHAY, G. et BOUSQUET, J., Envenenamento pelo enxofre de catalisadores Rh/Al_2O_3 na dealquilação do tolueno pela água. *Nouv. J. Chim.*, Paris, 9 (8-9), 545-550 (1985).
- (13) BOUSQUET, J., DUPREZ, D., et MENDEZ, M., Estudio de la tioreistência de diferentes catalizadores en la reaccion de desalquilacion por vapor de água, in *8º SYMP. IBERO-AMERICAIN CATALYSE*. La Rabida (Espagne) 1982 - CSIR, Madrid, 1982 vol. 2 p 839-840.
- (14) DUPREZ, D., and MENDEZ, M., Efeito da redução parcial sobre a tioreistência de catalisadores Ni/Al_2O_3 , no 4th INT. SYMP. CATALYST DEACTIVATION, Antwerpen, 1987, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, Amsterdam, 1987 vol. 34 p 523-534.
- (15) DUPREZ, D., Revue: Os métodos cromatográficos en Catálise Heterogênea, *J. Chim. Phys.*, Paris, 80, 487-505 (1983).
- (16) DUPREZ, D., MENDEZ, M., et DALMON, J.A., Caracterização de catalisadores à base de níquel por cromatografia (pulsos) e magnetismo, *Appl. Catal.*, Amsterdam, 21, 1-10 (1986).
- (17) TRAN MAHN TRI, MASSARDIER, J., GALLEZOT, P., et IMELIK, B., Efeitos do suporte e de aditivos sobre catalisadores à base de Pt, estudados através da hidrogenação competitiva de benzeno e tolueno, in INT. SYMP. ON METAL-SUPPORT and METAL-ADDITIVE EFFECTS IN CATALYSIS, Lyon, 1982, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, Amsterdam, 1982, vol 11, p 141-148.

- (18) DUPREZ, D., MILOUDI, A., et TOURNAYAN, L., Efeito do suporte na dealquilação, pela água, do tolueno sobre os catalisadores Rh/Cr₂O₃-Al₂O₃, Appl. Catal., Amsterdam, 14, 333-342 (1985).
- (19) BELTRAME, P., FERINO, I., FORNI, L. MARONGIU; B., et TORRAZZA, S., Cinética da dealquilação, pela água, do tolueno sobre Rh/Cr₂O₃. La Chim. E l'Ind., Milan, 62 401-403 (1980).
- (20) DUPREZ, D., MENDEZ, M., et LITTLE, L., Avaliação de um método de caracterização de catalisadores Rh/Al₂O₃ carbonados e sulfurados: aplicação ao estudo da evolução - no espaço e com o tempo - do depósito de enxofre sobre Rh/Al₂O₃ na dealquilação, pela água, do tolueno, Appl. Catal., Amsterdam, 27, 145-160 (1986).

5th BRAZILIAN SEMINAR ON CATALYSIS
RING AND LATERAL CHAIN ALKYLATION OF TOLUENE OVER
ZEOLITE CATALYSTS

. Claude Naccache
. F. Ren Chen, D. Archier, C. Sekkate, G. Coudurier

ABSTRACT

Electrophilic substitution of toluene with methanol to produce xylene isomers is catalyzed by acid-form zeolites. In contrast alkali metal exchanged zeolites catalyze the side chain alkylation of toluene to styrene and ethylbenzene. In this article we provide comprehensive models to account for the mechanism of aromatic nucleus methylation and side chain methylation over acid and basic zeolites respectively. Medium pore size zeolites such as ZSM-5 and 12-membered ring zeolites such as faujasite, mordenite, exhibit shape selectivity towards p-xylene formation which strongly depends on pore size, crystal morphology and size, acidity, time on stream. A tentative comprehensive model for p-xylene shape selectivity will be discussed.

1. INTRODUCTION

The alkylation of aromatic rings by reagents such as alkyl halides, olefins and alcohols is catalyzed by acids such as AlCl₃, AlBr₃, HF, SO₄H₂. Solid acid catalysts were also effective, among them zeolites have proved to be the most appropriate catalyst in this reaction. The alkylation of toluene with methanol over acid-form Y zeolites was found to generate selectively xylene isomers, the distribution among the isomers being strongly dependent on secondary isomerisation reaction following the methylation of toluene. The xylene distribution did not correspond neither to what one should expect from the para-ortho orientating effect of the methyl group in toluene nor to the predicted thermodynamic equilibrium distribution that is approximately 50 % meta, 25 % ortho, 25 % para (1-2). It has been claimed that p-xylene selectivity is a function of the zeolite acidity. However these authors have not considered the possible role of coke deposited within the zeolite cavities which may also be responsible for the observed para-selectivity. More recently methylation of toluene with methanol, within reaction conditions such that secondary xylene isomerisation was almost suppressed was studied over Y type zeolite (3). This work has evidenced that on fresh samples o-xylene was selectively formed, the pore structure of faujasite-type zeolite being spacious enough. In contrast on deactivated samples, as coke deposited on internal pore structure, the void space was reduced such as para-selectivity was promoted. From these studies it was not clearly stated which of the restricted transition state shape selectivity or product shape selectivity phenomenon was

prevailing in the formation of p-xylene. Toluene methylation over medium pore zeolites H-ZSM-5 using microcrystal samples also resulted in an equilibrium mixture of xylenes (25 % para, 50 % meta, 25 % ortho), however when large crystals were used or when H-ZSM-5 samples were treated with alkylchlorosilane, phosphorous compounds, orthoboric acid, coke the selectivity to para-xylene was considerably increased, p-xylene concentration in the xylene isomers higher than 90 % being reached (4-5). It was claimed that on modified zeolites the effective pore size have been reduced thus favouring the formation and diffusion of p-xylene. In addition strong acid sites on the external surface are neutralized which would prevent rapid isomerisation of xylenes to produce the thermodynamic equilibrium mixture. The effect of the dimension of the H-ZSM-5 crystal as well of the Al content on the selectivity to p-xylene during the methylation of toluene has been reinvestigated (6). These authors concluded that H-ZSM-5 samples containing more than 3Al per unit cell exhibit non para-xylene shape selectivity, the equilibrium value being observed whatever was the size of the zeolite crystallite. This study indicated that the concentration of p-xylene increased substantially beyond its thermodynamic value as the number of Al/u.c decreased, about 60 % p-xylene in the xylene mixture was obtained for sample containing 1.4 Al/u.c. However on samples with the same Al content, para-xylene selectivity decreased as surface Al content as determined by XPS increased. It is clearly established from this interesting work that preferential formation of p-xylene in the methylation of toluene over H-ZSM-5 zeolites is strongly dependent not only on particle size but also on the acidity and on the distribution of aluminium atoms along the zeolite crystal, a high concentration of Al on the external surface resulting in a non-shape selective catalyst. A recent study of the methylation of toluene and isomerisation of m-xylene over medium pore zeolites such as ZSM-23, ZSM-48, ZSM-5, ZSM-20 has shown that higher p-xylene, exceeding thermodynamic equilibrium value, product shape selectivity occurred with the zeolite showing the smaller pore opening (7). It is clear that the p-xylene shape selectivity displays by medium pore zeolites during alkylation of methanol or isomerisation of m-xylene has been attributed to a diffusion restriction of the xylene, para-xylene diffusing at least two order of magnitude faster than ortho and meta xylenes. However a general agreement concerning the causes for para-xylene selectivity in methylation of toluene over medium pore zeolites has not yet been reached. One reason for such discrepancy is certainly due to the fact that xylene isomer distributions are not always given for the same reaction temperature the same conversion, the same zeolite composition and crystallite size. The acidity of the zeolite appears also to play an important role in orientating the toluene alkylation toward para-xylene. It was indicated that in the methylation of toluene on H-ZSM-5 the initial reaction product is para-xylene, and the observed p-selectivity is dependent on

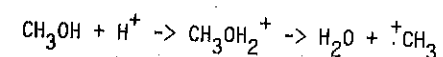
the acidic properties of the zeolites (8). Indeed if para-selectivity in medium pore zeolites varies with the Thiele module $= d K/D$ where d is the crystallite diameter K the rate constant and D the diffusion coefficient of the molecule considered, one should expect that the acidity will play an important role on the para-selectivity. In the methanol conversion over H-ZSM-5 the distribution among the xylene isomers indicated a selectivity of about 90 % for p-xylene. Similarly in the methylation of toluene a selectivity of 90 % for the para-xylene was observed. It was suggested that para-xylene was the only initially formed xylene isomer, secondary isomerisation reaction was responsible for the presence of the ortho and meta xylenes (9,10). The analysis presented above suggests that the criteria for para-xylene selective catalyst are not simple and result of combined effects : i) pore size and crystal dimension which limit the diffusion of the most bulky products resulting in a product shape selective catalyst ii) localisation of the acid site within the pore or/and on the external zeolite surface resulting in an effect on secondary reactions which tend to produce the thermodynamic equilibrium mixture and in a possible transition state shape selectivity. All these parameters will be reexamined within some experimental results.

In the broad field of research on zeolite catalysis, the use of H-form zeolites has been recognized as an important domain. However only few attention has been paid to the possible use of zeolites as base catalysts among other base catalyzed reactions the chain alkylation of toluene to styrene and ethylbenzene has appeared of potentially high industrial interest. Apparently toluene alkylation with methanol to styrene and ethylbenzene is catalyzed by alkali exchanged zeolites (12). Cesium exchanged NaX zeolite showing the highest activity and selectivity, while on lithium exchanged zeolites xylenes were predominantly formed (13). A model based on the formation of alkylbenzene carbanion reacting on methoxy group or formaldehyde intermediate has been proposed for the mechanism of the reaction. However the exact nature of the active sites the role of cesium, the effect of added boron which was found to improve both the yield of side chain alkylation and selectivity toward styrene (14) are not completely understood. It is however a common feature of all the previous investigations concerning this problem that not only it is of importance that the zeolite does not contain any acidity to avoid benzene nucleus alkylation by an electrophilic attack but also that the cesium exchanged zeolite was unrinsed after cation exchange to avoid removal of extra cesium salt which filled the zeolite cavities during the exchange procedure. In the following we will describe the probable structure of the active sites in an attempt to conclude on the possible bifunctional nature of the cesium-NaX catalyst for the side-chain alkylation of toluene.

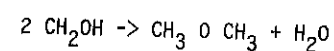
These results will exemplify the versatility of the catalytic properties of zeolites, which can acquire acid or base properties depending on the nature of the cation exchanged.

2. METHYLATION OF TOLUENE

2.1 Kinetic Model. Rates of the reaction were determined under steady state flow conditions and in the absence of intragranular diffusion limitation. H-ZSM-5 catalyst with Si/Al ratio of 20 has been used. At low methanol partial pressure (3.5 torr CH₃OH) the rate of xylene formation increased linearly with the pressure of toluene until a constant value was reached for p(toluene) higher than 15 torr. Similar pressure dependence was found when one varied methanol vapor pressure while the pressure of toluene was kept constant. The conclusion of the kinetic study is consistent with a Rideal-Hinshelwood mechanism the adsorbed carbonium ion alkylates a weakly adsorbed aromatic species. It is expected that the presence of chlorine group attached to the aromatic ring should lead, in contrast to the effect of electron attracting group such as CH₃, to a deactivation of the aromatic ring thus decreasing the affinity of the chlorobenzene molecule for the zeolite. Indeed kinetic measurements have shown that for a large pressure range of chlorobenzene, the rate of methylation of the aromatic varied linearly with the pressure. It is clear that the role of the zeolite is to generate the alkylating species. It is known that in general methanol is a poor alkylating agent, the formation of the methyl carbenium ion by protonation of CH₃OH being thermodynamically not very favorable.



It results that the alkylating agent should be CH₃OH₂⁺ rather than CH₃⁺, the adsorbed CH₃OH₂⁺ protonated species being attacked by the aromatic ring of toluene. In the case of alkylation reaction with methanol it is clear that at the reaction temperature generally used methanol is partially or totally dehydrated into dimethylether following.



From mass spectrometry measurements it has been shown that in the gas phase the proton affinity of H₂O, CH₃OH and CH₃OCH₃ is respectively 712, 762 and 800 kJ/mole (15). Hence the most probable alkylating agent when DME is present should be the protonated CH₃(OH)CH₃⁺, particularly with weak acid catalyst.

The existence of shape selectivity in the methylation of toluene could thus be explained not only by considering that para-xylene diffuses two or three order of magnitude faster than ortho and meta xylene, but also due to transition state shape selectivity. The restricted pore size of the catalysts results in a confined space, particularly along the ZSM-5 channel, where the formation of the intermediate CH₃-C₆H₅(CH₃OHCH₃)⁺ is restricted to the para position leading to the formation of the para xylene isomer, ortho and meta xylene being preferentially generated at the channel intersection where the void space is less confined. As a consequence of these suggestions one can conclude that in the alkylation reaction of toluene with methanol the para selectivity is a consequence of the mass transport effects which restricts the diffusion of the more bulky ortho and meta xylenes and is also due to the restricted transition state, toluene reacting with the protonated dimethylether at the para position, para-xylene being a primary product.

2.2 Comparison of the xylene distribution formed over Al-based zeolites

In order to gain comprehensive interpretation of shape selectivity in toluene methylation comparative study over 12-membered ring large pore zeolites H-Y, H-Mordenite and 10-membered ring medium pore H-ZSM-5 has been performed. The reaction temperature was kept low enough, 473 k, to decrease the effects of secondary reactions on the xylene isomer distribution. Since most of the zeolites deactivate partially with time on stream, except H-ZSM-5 exhibiting a low deactivation rate, it is interesting to compare the xylene isomer distribution for non deactivated sample time 0 and after partial deactivation when carbonaceous residues filled partially the zeolite pores or cavities and also covered the zeolite external surface. A summary of the data for all catalysts is shown in table 1. In this table is also reported the para/ortho xylene ratios measured during the m-xylene isomerization at 573 k over the various catalysts non deactivated and after deactivation by the toluene-methanol reaction.

Table 1. Xylene isomer distribution % versus time on stream.

Toluene methylation at 473 k and m-xylene isomerisation at 523 k

time	HY			m.X isom.		HM			m.X isom.		H-ZSM-5			m.X isom.		
	0	m	p	p/o	0	m	p	p/o	0	m	p	p/o	0	m	p	p/o
10 mn	56	21	23	1	60	22	18	1.1	41	19	40	2.1				
3 heures	24	22	54	1.1	52	21	27	1.2	40	20	40	2.5				

It is clear from table 1 that on 12-membered ring large pore the initial selectivity for ortho and para xylenes is associated with the inductive effect of the CH_3 substituent which favours the electrophilic attack at the ortho and para position. The observed product distribution corresponds closely that occurring in solution where no steric constraint is operating (16), methylation of toluene in solution with CH_3OH catalyzed by $\text{BF}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ in the temperature range 288-333 K gave the following xylene isomer distribution 60 % ortho, 14 % meta, 26 % para. Similarly over Nafion H catalyst, the methylation of toluene with methanol in the temperature range 418-458 K gave the following product distribution : o-X. 57-53, m-X 17-18, pX 26-29 (17). The high ortho/para ratio exhibited by HY and H-M at zero time on stream in agreement with the ortho para orientating effect of the methyl substituent confirms that no subsequent intermediate isomerisation of the xylenes formed has occurred which would have led to high fraction of m-xylene. On these catalysts m-xylene isomerisation gave p/o selectivity of 1-1.2 which one also should expect in the absence of any steric constraint either for the formation of the transition state intermediate or for the diffusion of ortho and para xylene. In contrast deactivated HY zeolite and H-ZSM-5 showed a different selectivity profile since both catalysts revealed higher selectivity for p-xylene formation at the expense of ortho and meta isomer to a less extent. The increasing amount of para isomer by time on stream as observed with HY and the intrinsic higher selectivity with H-ZSM-5 in the methylation of toluene may be a consequence of increasing restriction in mass transfer diffusion shape selectivity or/and in transition state intermediate. To discriminate between these two possible explanations m-xylene isomerization results would permit some conclusive interpretations. In fact m-xylene isomerisation on the coked-HY zeolite gave a para/ortho ratio value near to 1 which indicates that no additional diffusion constraint has been acquired due to coke deposited within the cavities. One has to conclude that in this case that the p-xylene selectivity is a consequence of the decrease in the void space available in the zeolite structure which depress the amount of the transition state intermediates resulting from the attack of the aromatic ring in the ortho position by the alkylating agent $(\text{CH}_3\text{OH}\text{CH}_3)^+$. As a result para-alkylated species will be favoured. The p-xylene selectivity appears to be due to restricted transition state. In the case of H-ZSM-5 it was observed from table 1 that almost no change of the xylene distribution occurred with time on stream and also p-xylene is favoured both in the alkylation of toluene and in the m-xylene isomerisation. If as for coked HY, transition state restriction for the ortho isomer should prevail, one could not exclude that restricted diffusion of the bulky ortho and para isomers is also responsible for the observed para xylene selectivity. Indeed m-xylene isomerisation

over this catalyst leads to p/o value higher than 1. The conclusion which is reached at this point is that for the methylation of toluene with methanol para selectivity is reached by the restricted transition state intermediate concept due to the fact that the alkylating agent could be a bulky $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$. Reaction occurring within the H-ZSM-5 channels would be restricted only to the para position of toluene, while reaction occurring at the intersecting channels would not be limited by restricted transition state. Product shape selectivity due to the restricted diffusion of o-X and m-xylene is superimposed to restricted transition state shape selectivity which in the case of medium pore zeolite could lead to para-xylene selectivity approaching 100 %.

2.3 Shape selectivity over metal modified H-ZSM-5 zeolites

Zeolites whose silica frameworks have been substituted by metal ions other than Al have received considerable attention. Although it is not always clearly established that the substituted atoms occupy framework positions, the modified zeolites exhibit catalytic activities and selectivities significantly different from those shown by Al-ZSM-5; it was found that the influence of the "so called isomorphous framework substitution" is particularly pronounced in the reactions of alkylaromatic hydrocarbons. In particular the selectivity to para-xylene in the methylation of toluene with methanol was considerably enhanced over boron, iron, chromium modified ZSM-5 catalysts (18). The catalytic behaviour of these modified pentasil zeolites should be compared with those of H-ZSM-5 modified by reaction with phosphorous or magnesium salts (4). Significant results are shown in table 2.

Table 2. Methylation of toluene with CH_3OH (refs 4,18)

Catalyst	Tk Reaction	Toluene Wt % conv.	Xylene ortho	Composition		Ref.
				meta	para	
Al-ZSM-5	773	39	18	36	46	(4)
P/ZSM-5	873	21	1	2	97	(4)
Mg-ZSM-5	823	10.9	2	10	88	(4)
Al/ZSM-5	673	44.7	22.4	53.6	24	(18)
Fe-ZSM-5	673	27.7	23.1	25.8	51.1	(18)
Cr-ZSM-5	673	42.0	23.8	42.8	33.6	(18)
B-ZSM-5	673	30.0	12	18.0	70	(18)

The metallosilicate zeolites apparently have an acidity lower than those exhibited by Al-ZSM-5, the decrease of toluene conversion in the methylation reaction and the increase in para-xylene selectivity have been correlated with the zeolite acidity (18). It has been reported also that para selectivity of Al-ZSM-5 increased as the Al content of the zeolite decreased (19).

ZSM-5 type zeolites whose silica frameworks have been substituted by Al and Zr, Al and C₂, Al and V have been synthesized in our laboratory. The zeolites were prepared hydrothermally in the presence of tetrapropyl ammonium bromide. In general the solids were well crystallized as indicated by X-ray analysis. The results of infrared in the pentasil framework vibrations, the quantitative data of N₂ adsorption confirm that the materials synthesized are of the ZSM-5 type framework structure. Additional analysis by X-ray, esr and UV-spectroscopy indicated that highly dispersed oxide phases mixed with zeolite phase are also present. Scanning electron microscopy allowed determination of the zeolite crystal size. Table 3, 5 and 6 show the results of the toluene methylation over these samples.

Table 3. Methylation of toluene over Al-ZSM-5 and Al-Zr-ZSM-5 at 673 k Tol/MeOH = 3 flow rate = 6 l/h

Catalyst	Tatom %		rate mmole/gh	isomer distribution			Crystal size µm
	Al	Zr		p	m	o	
Al-ZSM-5	2.1	0	7.5	52	30	18	2.0
"	1.4	0	4.5	50	25	25	2.5
"	0.6	0	1.8	70	12	10	70
Al-Zr-ZSM-5	3.4	0.25	3	65	15	20	2.5
"	4	0.4	3.7	66	19	15	3.0
"	3.9	1.0	4.0	66	18	16	3.0
"	1.9	2.5	2.0	50	30	20	2.3
"	3.8	3.2	3.0	70	18	12	5
"	2.6	5.0	2.5	82	10	8	15
Crushed	"	"	2.5	65	22	13	6
Al-Zr-ZSM-5	2.5	5.6	2.2	80	12	8	10.
Zr-ZSM-5	0	6.7	0	-	-	-	9

The activity of ZSM-5 type zeolite is apparently exclusively due to the presence of Al in the silica framework. Furthermore over pure Al substituted pentasil structure the activity for methylation of toluene is linearly correlated with the Al content. The Al-Zr-ZSM-5 samples were found less active than Al-ZSM-5, Al content being identical for comparison on the samples. From the results listed in table 3 there is no doubt that p-xylene selectivity is governed both by restricted diffusion of the products and also by restricted configurational shape selectivity. If one suggests that extra framework zirconium oxide is preferentially localized at the channel intersections, attack of the aromatic ring at the ortho position by the electrophilic agent (CH₃)₂OH⁺ or CH₃OH₂⁺ will be limited, thus the direct formation of p-xylene will increase relatively to the o-xylene. The important role of transition state shape selectivity in p-xylene formation is reinforced from the study of m-xylene isomerisation. The results of the study are listed in table 4.

Table 4. Isomerisation of m-xylene at 673 k
p = 4 torr, flow rate 6 l/h, 0.2 g sample

Catalyst	Tatom %		rate mmole/g.h	p/o	size µm
	Al	Zr			
Al-ZSM-5	2.1	0	1.2	2.3	2
Zr-Al-ZSM-5	4	0.4	1.7	1.9	3
"	3.8	3.2	1.3	2	5
"	2.6	5.0	0.6	5.6	15
Crushed	2.6	5.0	1.0	2	6

The reaction of m-xylene occurs probably at the pore mouth and on the external surface. Hence the diffusion limitation of the o-xylene as compared to p-xylene would play the major role in orientating the reaction. This is reflected by the data obtained on sample Al-Zr characterized by crystal of 15 µm which after being crushed to 6 µm particles exhibit a higher isomerisation rate and a lower selectivity toward p-xylene as compared with the uncrushed samples.

Table 5. Toluene methylation over Cr-ZSM-5 at 673 k

Catalyst	Tatom %		rate mmole/gh	xylene distribution			Crystal size μm
	Al	Cr		p	m	o	
Cr-1	0	0.33	1.1	47	28	26	4
Cr-2	0	0.76	2.1	41	32	27	4
Cr-3	0	1.26	1.8	88	8	6	12
Cr-4	0	1.7	2.8	70	18	2	9
Cr-Al	1.8	0.52	5.8	88	7	5	11

Table 6. Toluene methylation over V-ZSM-5 at 673 k

Catalyst	Tatom %		rate mmole/g.h	xylene %			Crystal size μm
	Al	V		p	m	o	
Al-	2.1	0	7.5	52	30	18	2
V.A1-1	2.4	0.1	5	90	7	3	10
V.A1-2	3.1	0.45	6.5	55	25	20	2-5
V.A1-3	2.6	0.2	5.8	90	7	3	9
V.A1-4	2.8	0.06	6	95	3	2	10
V.A1-5	2.7	0.5	8	90	6	4	10

The activity of chromosilicates and vanadosilicates, similarly to the behavior of zirconium silicates is less than that exhibited by Al-ZSM-5. In addition it is observed that these materials show higher para-xylene selectivity which may be attributed i) to partial reduction of the surface acidity, probably due to surface coverage with highly dispersed oxide residues, ii) to blocking effect of extra framework oxide residue at channel intersection iii) to higher crystal size of the metallocilicates.

3/ SIDE CHAIN ALKYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL

For the side chain alkylation of toluene with methanol basic catalysts are required (13-14) alkali exchanged X and Y zeolites being preferable as compared with other basic oxides, X type zeolite was found the more effective catalyst than the

corresponding Y zeolite, probably due to the higher exchange capacity of X-type zeolite. The selectivity for side chain alkylation relative to benzene ring methylation increasing in the sequence $Li < Na < K < Rb < Cs$. It has been established that the selective side chain alkylation of toluene proceeds in a series of sequential elementary steps: formation of $C_6H_5-CH_2^-$ carbanion, formaldehyde produced by the dehydrogenation of methanol being the alkylating agent (21-23). The selectivity towards styrene and/or ethylbenzene production can be improved by achieved a better activity of the catalyst toward direct dehydrogenation of methanol to formaldehyde. According to some recent works (24-25) this may be achieved by impregnating Cs.X with Borates, or by adding promoters such as Cu, Ag (23). We have reinvestigated the side chain methylation of toluene with methanol over cesium modified NaX zeolites, the effects of promoters such as Borates or ZnO were studied.

The following catalysts were prepared and respectively used for

- i) the conversion of CH_3OH
 - ii) the conversion of $C_6H_5-CH_3 + CH_3OH$
 - iii) the hydrogenation of styrene to ethylbenzene with H_2 or CH_3OH
- Reactions were carried out at 693 k on respectively

Cs exchanged NaX (CsX)

Cs impregnated NaX (Cs_2O/NaX)

Cs exchanged + Cs impregnated NaX (Cs_2O/CsX) borate or ZnO promoted catalysts ($B-Cs_2O/CsX$) or $ZnO-Cs_2O/CsX$

On table 7 are reported cesium wt % exchanged and impregnated.

Table 7. Cs wt % on NaX catalysts

	CsX	Cs_2O/NaX	Cs_2O/CsX
wt % Cs exch.	26	2.5	26
wt % imp.	0.3	7.5	8.7
wt % Cs total	26.3	10	34.7

3.1 Decomposition of CH₃OH. The reaction of CH₃OH alone over the catalyst listed in table 7 was found to depend strongly on the catalyst. While NaX and CsX exhibited low activity for the decomposition of CH₃OH into CO-H₂ and dimethylether CsX being slightly more efficient than Na for the reaction, both Cs₂O/NaX and Cs₂O/CsX showed a relative high activity for the reaction. It is concluded that the activation of CH₃OH occurred preferentially over Cs₂O rather than on exchanged Cs⁺ ions. One can suggest the following steps CH₃OH + Cs₂O → CH₃OCs + CsOH methoxy groups being the intermediate species leading to formate, formaldehyde, CO. Since CO is the thermodynamically most stable compound in the experimental conditions used HCHO was not isolated. It was found that addition of Borates or ZnO promoters decreased the extend of CH₃OH decomposition into CO - H₂ which should result in a beneficial effect on side chain alkylation.

3.2 Side chain alkylation. The activities and selectivities results are shown in table 8.

Table 8. Side chain methylation of toluene
Tr = 693 k - rates in mmoles/g.h.

Catalyst	NaX	CsX	Cs ₂ O/NaX	Cs ₂ O/CsX
styrene + ethylbenzene	0.2	0.54	0.60	3.9
CO	0.3	4.2	10.2	20.5

The yield of styrene and ethylbenzene increased considerably when the zeolite contained simultaneously Cs₂O and exchanged Cs⁺, CsX and Cs₂O/NaX showing weak activity toward side chain alkylation.

3.3 Styrene hydrogenation by hydrogen transfer with CH₃OH. Styrene was converted into ethylbenzene over cesium based NaX zeolites when it reacted with CH₃OH. It was found that hydrogenation reaction did not occur with H₂ reactant which confirms that the styrene hydrogenation proceeds by hydrogen transfer with CH₃OH. The reaction occurred more efficiently on the Cs₂O/CsX catalyst than over CsX and Cs₂O/NaX. It was found that the hydrogen transfer reaction was inhibited when borate was added to the Cs₂O/CsX catalyst.

3.1 Decomposition of CH₃OH. The reaction of CH₃OH alone over the catalyst listed in table 7 was found to depend strongly on the catalyst. While NaX and CsX exhibited low activity for the decomposition of CH₃OH into CO-H₂ and dimethylether CsX being slightly more efficient than Na for the reaction, both Cs₂O/NaX and Cs₂O/CsX showed a relative high activity for the reaction. It is concluded that the activation of CH₃OH occurred preferentially over Cs₂O rather than on exchanged Cs⁺ ions. One can suggest the following steps CH₃OH + Cs₂O → CH₃OCs + CsOH methoxy groups being the intermediate species leading to formate, formaldehyde, CO. Since CO is the thermodynamically most stable compound in the experimental conditions used HCHO was not isolated. It was found that addition of Borates or ZnO promoters decreased the extend of CH₃OH decomposition into CO - H₂ which should result in a beneficial effect on side chain alkylation.

3.2 Side chain alkylation. The activities and selectivities results are shown in table 8.

Table 8. Side chain methylation of toluene
Tr = 693 k - rates in mmoles/g.h.

Catalyst	NaX	CsX	Cs ₂ O/NaX	Cs ₂ O/CsX
styrene + ethylbenzene	0.2	0.54	0.60	3.9
CO	0.3	4.2	10.2	20.5

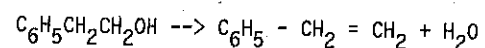
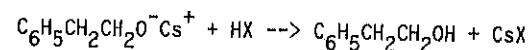
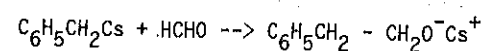
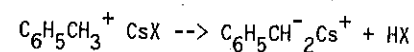
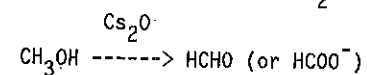
The yield of styrene and ethylbenzene increased considerably when the zeolite contained simultaneously Cs₂O and exchanged Cs⁺, CsX and Cs₂O/NaX showing weak activity toward side chain alkylation.

3.3 Styrene hydrogenation by hydrogen transfer with CH₃OH. Styrene was converted into ethylbenzene over cesium based NaX zeolites when it reacted with CH₃OH. It was found that hydrogenation reaction did not occur with H₂ reactant which confirms that the styrene hydrogenation proceeds by hydrogen transfer with CH₃OH. The reaction occurred more efficiently on the Cs₂O/CsX catalyst than over CsX and Cs₂O/NaX. It was found that the hydrogen transfer reaction was inhibited when borate was added to the Cs₂O/CsX catalyst.

Further evidence which supports the suggestion that cesium oxide is the active site for activating CH_3OH into formate or formaldehyde intermediates is provided by the activity results obtained with the CsX impregnated with ZnO. The inactive CsX when impregnated with ZnO exhibits an activity and selectivity toward styrene and ethylbenzene formation comparable to $\text{Cs}_2\text{O}/\text{CsX}$. Since it is known that ZnO is active for the dehydrogenation of methanol into formaldehyde these experiments militate for the prerequisite need of sites for activating CH_3OH .

One could suggest the following scheme for the side chain alkylation.

1 Methanol activation on Cs_2O



ethylbenzene is produced by hydrogenation of styrene.

From the results presented it is concluded that the catalyst for side chain alkylation of toluene is a bifunctional or dual site catalyst having basic properties to generate the benzenyl carbanion from toluene, and dehydrogenation properties for generating formate or formaldehyde from methanol. Strong acidity should be removed to avoid benzene ring methylation to xylene isomers.

REFERENCES

1. T. Yashima et al., *J. Catal.* **16**, 273 (1970)
2. T. Yashima et al., *J. Catal.* **17**, 151 (1971)
3. B. Coughlan, W. Carroll and J. Nunan, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **79**, 281 (1983)
4. N.Y. Chen, W.W. Kaeding, F.G. Dwyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 6783 (1979)
5. W.W. Kaeding, C. Chu, L.B. Young, B. Weinstein and A. Butter, *J. Catal.*, **67**, 159 (1981)
6. S.L. Jahn and D. Cardoso, *Catalysis Today*, **5**, 515 (1989)
7. R. Kumar, G.N. Rao, P. Ratnasamy, in "Zeolites facts, figures, future (P.A. Jacobs and R.A. Van Santen eds), Elsevier Science Publishers (1989) p. 1141
8. T. Yashima, Y. Sakaguchi and S. Namba, *Proc. 7th Intern. Congress Catalysis (T. Seryama and K. Tanabe ed.)*, Elsevier (1981) p. 739
9. E. Unneberg and S. Kolboe, *Chemistry Express*, **1**, 745, (1986)
10. E. Unneberg and S. Kolboe, in "Methane Conversion" (D.M. Bibby et al. eds) (1988) p. 195
11. K. Tanabe, in "Catalysis by acids and bases" (B. Imelik et al. eds), Elsevier (1985) p. 1
12. J.M. Garces, G.E. Vrieland, S.I. Bates, F.M. Scheidt in "Catalysis by acid and bases" (B. Imelik et al. eds), Elsevier (1985) p. 67
13. T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303, (1972)
14. Monsanto Co, US Patent, **4**, 115, 424 (1978)
15. P. Vogel, *Cation Chemistry "Studies in Organic Chemistry"* **21**, Elsevier (1985), p. 74
16. R.H. Allen and L.D. Yates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2799, (1961)
17. J. Kaspi, D.D. Montgomery and J.H. Olah, *J. Org. Chem.*, **43**, 3147, (1978)
18. R.B. Borade, A.B. Halgeri and T.S.R. Prasada Rao in "New Developments in Zeolite Science" 7th Intern. Congr. Zeolite (Y. Murakami et al. eds), Kodansha Elsevier (1986) p. 851
19. A.V. Bezouhanova, Chr. Dimitrov, V. Nenova, B. Spassou and H. Lechert, *Appl. Catal.* **21**, 149, (1986)
20. H. Itoh, A. Miyamoto and Y. Murakami, *J. Catal.* **64**, 284, (1980)

21. H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki and Y. Murakami, *J. Catal.* **79**, 21, (1983)
22. Y.N. Sidorenko, P.N. Galich, V.S. Gutyrva, V.G. Llin and I.E. Neimark, *Dokl. Akad. Nank SSSR*, **173**, 132, (1967)
23. C. Lacroix, A. Deluzarche, A. Kienneman and A. Boyer, *Zeolites* **4**, 109, (1984)
24. M.D. Sefcik, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2164, (1979)
25. M.L. Unland and G.E. Baker, in "Catalysis of Organic reactions" (W.R. Moser ed.) Dekker (1981) p. 51

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

THE USE OF PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON IN OXIDATION REACTIONS FOR THE SYNTHESIS OF FINE CHEMICALS, ESPECIALLY FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF GLUCOSE

. B. M. Despeyroux ¹
 . K. Deller ¹

ABSTRACT

The use of precious metal containing catalysts supported on activated carbon for the synthesis of fine chemicals under oxidative conditions in the liquid phase is reported in the literature mainly for the oxidation of alkenes, of alcohols and of sugars.

Examples of the patented literature are reviewed, showing that palladium and platinum are mostly used as metal alone or promoted with bismuth or lead.

For the catalytic oxidation of glucose, the main products obtained are gluconic acid (industrially used as chelating agent for cleaning applications) and/or glucaric acid.

We have investigated how different possible catalyst systems Pd-Bi on activated carbon, Pt on activated carbon and Pt-Bi on activated carbon influence activity and selectivity for the oxidation of glucose to gluconic acid and/or glucaric acid.

Based on these results, we have finally developed a tri-metallic catalyst Pd-Pt-Bi on activated carbon for the oxidation of glucose to gluconic acid. We will also report on results of the influence of reaction and catalyst parameters both on activity and selectivity.

¹ DEGUSSA AG, Geschäftsbereich Anorganische Chemieprodukte.

INTRODUCTION: LITERATURE SURVEY

OXIDATION OF ALKENES WITH PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON

The use of Pd on activated carbon catalysts is mostly described for the oxidation of monoolefins (propylene) and diolefins (butadiene).

By direct O₂-oxidation, propane-1,3-dicarboxylic acid has been obtained from propylene (ref. 1) and 2-butene-1,4-diol from butadiene (ref. 2). By oxidative coupling with O₂ and acetic acid, allyl acetate has been obtained from propylene (ref. 3) and ethylenic glycol diesters from butadiene (ref. 4).

OXIDATION OF ALCOHOLS WITH PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON

Aliphatic alcohols are generally oxidized under alkaline reaction conditions to the corresponding carboxylic acids (starting from primary alcohols) or ketones (starting from secondary alcohols) with nonpromoted palladium or platinum on activated carbon catalysts (refs. 5 - 8, 11 - 13). For substrates containing a hydroxy-group in α -position of a functional group (ketone, carboxylic group), the use of promoters like Bi, Pb may be favourable (refs. 9, 10, 14).

For the oxidation of hydroxy groups in the α -and/or β -position of an aromatic substituted aliphatic chain, the use of platinum on activated carbon catalysts is preferentially described also under alkaline conditions:

- Benzyl alcohols are oxidized to benzaldehydes (refs. 16 - 19)
- Arylethanol resp. aryloxyethanol are oxidized to aryl (resp. aryloxy) acetic acids. Better conversion is obtained using Bi or Pb as a promoter (refs. 20, 21).
- Mandelic acid is obtained from the corresponding diol compound. The use of Bi or Pb as a promoter besides the Pt on activated carbon catalyst leads to the oxidation of the two hydroxy-groups to arylglyoxylic acid (refs. 22 - 24).

It is remarkable that hydroxy aryl groups remain stable under the described reaction conditions (reaction temperature less than 100 °C, normal pressure).

As a last example the oxidation of monoethanolamine to glycine with unpromoted palladium on activated carbon catalyst is given (ref. 15)

OXIDATION OF SUGARS WITH PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON

Generalities

The use of carbohydrates as feedstock for chemical products can be attractive considering following advantages:

- renewable feedstock available in very large amounts
- flexible production through crop switching or genetic manipulation.
- reuse of CO₂ during the photosynthesis process leading to a decrease of CO₂ concentration in the atmosphere.

Well known representatives of carbohydrates are cellulose, starch, glucose and to a lower extent sucrose and lactose.

Nowadays a large part of the starch processing industry deals with the hydrolysis of starch into D-glucose. Chemical conversion of glucose is mainly confined to the hydrogenation to sorbitol (use for Vitamin C manufacture, as a sweetener and in urethanes). Another product obtained by biochemical oxidation of glucose is sodium-D-gluconate which is used for industrial cleaning purposes of glasses and metal surfaces.

Catalytic conversion of glucose

Gluconate can also be obtained by catalytic oxidation of glucose using precious metal supported catalysts. By further oxidation of gluconate with precious metal supported catalysts glucarates are formed (fig. 1).

Disodium glucarate is a good sequestrant for Ca^{++} , biodegradable (like all sugars) and not toxic for human being. The use of disodium glucarate in combination with zeolites (ref. 25) or boric acid/sodium tetraborate (refs. 26, 27, 28) has been proposed for the formulation of detergents as a substitute for sodium tripolyphosphate.

Another reaction product is 2-keto-gluconic acid (used in the manufacture of Vitamin C). By-products are fructose (isomerization of glucose) and other carboxylic acid products (cleavage oxidation reaction) (see Fig. 1).

Catalysts for gluconate formation

To compete economically with the industrial fermentative synthesis of gluconic acid, catalysts with high activity, high selectivity and high stability are desirable.

Different catalysts are known already, most of them based on Pd on activated carbon.

The use of Bi leads to the selective formation of gluconic acid from glucose especially under alkaline reaction conditions (refs. 29 - 33).

Behaviour of Pt on activated carbon catalysts

Pd and Pt behave quite different during the oxidation of glucose/gluconic acid.

Under low catalyst concentration (Pt on activated carbon catalyst to substrate ratio - 1,5 weight%) the oxidation of glucose leads to lower yields of gluconic acid than using Pd on activated carbon catalysts.

At high concentration of Pt on activated carbon catalyst (catalyst to glucose ratio of about 20 weight%) the oxidation of glucose produces glucaric acid (through oxidation of the 1,6-position of the glucose molecule chain) at longer reaction time (refs. 33, 34).

Pt-Pb on activated carbon catalysts at the same high catalyst to substrate ratio of about 20 weight% leads to the oxidation of the α -position of glucose (refs. 35, 36). We have seen (refs. 23, 24) that this oxidation of the α -position was also reported for the alcohol oxidation.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON POWDERED ACTIVATED CARBON

A typical flow sheet for the preparation of powdered precious metal catalyst on activated carbon is given in fig. 2.

The precious metal containing solution is normally given to a slurry of the activated carbon (step 2 of fig. 2). Co-precipitation by treatment with a base (usually NaOH), (steps 3, 4 of fig. 2) and final reduction (usually formaldehyde) (steps 5, 6, of fig. 2) lead to the desired catalyst. After filtration, washing and eventually drying the catalyst is ready for use (steps 7, 8, 9 of fig. 2).

Many different kinds of formulations are possible by using different preparation parameters (fig. 3).

The preparation of multi metallic and/or promoted catalyst types is usually done by co-precipitation of the different salts. However other techniques (for example the addition of a promoter directly on the support followed by impregnation of the main metallic phase or the addition of this promoter on the final undoped catalyst) can lead to tremendous differences in the catalyst properties.

The main physico-chemical characterization methods used for catalyst evaluation are listed in fig. 4.

OXIDATION OF GLUCOSE WITH PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED ON POWDERED ACTIVATED CARBON.

EXPERIMENTAL

Materials

The following Degussa catalysts were used:

CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi	(Pd-Pt-Bi on activated carbon)
CF 196 RA/W 5 % Pt, 5 % Bi	(Pt-Bi on activated carbon)
CE 196 RA/W 5 % Pd, 5 % Bi	(Pd-Bi on activated carbon)
F 196 RA/W 5 % Pt	(Pt on activated carbon)

Glucose as glucose monohydrate from Fluka ("p.a." quality) resp. Riedel de Haen ("rein" quality) was used as received. Pure O₂ was used.

Catalyst preparation

An activated carbon powder (BET surface area: 1000 m²/g) with high macropore content was used as support. The metallic phase on the catalyst was prepared using a solution of Bi₂O₃ (dissolved in HCl conc.) and/or hexachloroplatinic acid and/or palladium(II)chloride which was added to an aqueous suspension of activated carbon.

Co-precipitation by treatment with NaOH and final reduction leads to the desired metallic phase. The catalyst suspension was filtered and washed. The catalyst was used in the glucose oxidation without any further treatment.

Reaction conditions of glucose oxidation

All reactions were carried out in a 150 ml stirred glass vessel in batch type at a constant pressure and temperature including pH-control. A stirrer (type: BR1 from Buddeberg GmbH, West Germany) assured a thorough gas mixing during the reaction.

The reaction products were neutralized with NaOH to the corresponding sodium salts during the reaction.

After a certain reaction time samples were taken and the catalyst was separated from the product containing solution. The filtrate was analyzed by HPLC, ion chromatography and thin layer chromatography. The stability of the catalyst was determined by recycling the catalyst and measuring the level in catalyst activity remaining.

(see Fig. 5).

Standard reaction conditions

16 g glucose (- 17,6 g glucose monohydrate), dissolved in 100 ml water

temperature:	55 °C
O ₂ -pressure:	10 mbar
pH:	10,0
NaOH-solution:	10 weight% for neutralization
stirrer rate:	1800 Rpm
catalyst conc.:	0,24 g (1.5 weight% based on glucose)

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst system Pd-Bi on activated carbon

The influence of the catalyst preparation method on glucose conversion, gluconic acid selectivity and catalyst activity is given in Table 1. Catalyst CE 196 RA/W 5 % Pd, 5 % Bi prepared by coprecipitation of the metal phase was found to be superior.

The use of Bi-Pd on activated carbon catalyst where first the Bi-salt is fixed on the activated carbon followed by the palladium impregnation shows high selectivities of gluconic acid, Na-salt but the activity of the catalyst is low.

The use of Pd-Bi on activated carbon catalyst where the fresh prepared Pd on activated carbon catalyst has been impregnated with the Bi-salt shows an activity less or comparable to the one described above (1500 g [gluconic acid]/g [palladium] x h).

Pd-Bi on activated carbon catalysts prepared by co-precipitation of the Bi-salt and the palladium(II)chloride acid with NaOH showed an increase of the activity to 2400 g [gluconic acid]/g [palladium] x h without affecting the selectivity to gluconic acid.

Catalyst system Pd-Pt-Bi on activated carbon

In Table 2 the formation of all reaction products as a function of time for the trimetallic catalyst Pd-Pt-Bi on activated carbon is shown.

The influence of the temperature and the pH of the reaction as well as the metal concentrations used in the trimetallic catalyst was investigated.

It was found out that a metal content of 4 % Pd, 1 % Pt and 5 % Bi gives the best results.

Activity values higher than 4000 g [gluconic acid]/g [precious metal] x h can be obtained.

The optimized reaction conditions already given in this study were used as standard to compare the different catalyst systems. Fig. 6 shows the rate of formation of gluconic acid as a function of time using a trimetallic Pd-Pt-Bi on activated carbon catalyst under standard reaction conditions in comparison to other catalyst systems:

- 5 % Pt on activated carbon (catalyst F 196 RA/W)
- 5 % Pt, 5 % Bi on activated carbon (catalyst CF 196 RA/W)
- 5 % Pd, 5 % Bi on activated carbon (catalyst CE 196 RA/W)

It is evident that the use of Pt can boost the activity of Pd-Bi on activated carbon catalyst without influence on the selectivity.

The catalyst stability has been investigated. The recycling of the trimetallic catalyst more than 50 times is possible with regeneration of the catalyst. Further investigations are planned.

Catalyst characterization of catalyst CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi

The analysis of the metallic phase by energy dispersive analysis X-ray (EDAX) shows that the catalyst particles are totally impregnated and the metal very well homogeneously dispersed throughout the catalyst particles (see Fig. 7).

The metal dispersion on the catalyst surface is low (measured by CO-adsorption) and comparable with values of other Pd/Pt bimetallic catalysts without Bi (see Table 3).

The crystallite size was measured by TEM and revealed well crystallized Bi in rod shape besides Pt-Pd agglomerates of about 2 - 5 nm size (comparable to crystallite size of Pd/Pt bimetallic catalysts without Bi) (see Fig. 8).

ESCA/SIMS investigations demonstrate that under optimized preparation conditions the Pd-phase is still mainly oxidized, whereas the Pt-phase is mainly reduced. The Bi-phase was found to be in the oxide form as Bi₂O₃ and Bi₂O₂CO₃. The last compound could be interpreted as an interaction of Bi with the support leading to the carbonate formation.

The predominant role of Bi in the very selective oxidation of glucose to gluconic acid still remains undisclosed. No interaction of Bi with the precious metals Pd and Pt could be detected. No alloy formation could be seen in ESCA.

Pure Bi on activated carbon catalyst (without precious metal) is totally inactive in this reaction. The presence of precious metal (Pd or Pt) is necessary.

SUMMARY

The use of precious metal containing catalysts supported on activated carbon in oxidation reaction for the synthesis of fine chemicals is well known in the literature. Catalysts based on Pd and/or Pt with/ without promoters like Bi and Pb have been worked out to be the best systems. The catalysts are very selective to the desired products due to often used mild reaction conditions.

Specially for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, a trimetallic catalyst Pt-Pd-Bi on activated carbon proved to be superior in activity and selectivity in comparison to the known catalytic systems.

The enhancement in activity by the addition of Pt to Pd-Bi on activated carbon catalyst could not be explained by the expected catalyst behaviour of both Pd (selective oxidation of the aldehyde function of the glucose) and Pt (selective oxidation of the position 6 - to glucaric acid- resp. the position 2 of glucose chain) alone.

OUTLOOK

For the synthesis of fine chemicals by selective oxidation using O₂ new catalytic systems are needed for reaction in the liquid phase.

Here precious metal supported catalysts should gain more interest in the next future, because of reaction under milder temperature and pressure range than base metal catalysts and of better separation properties (from the reaction mixture) in comparison to homogeneous catalysts.

The catalytic behaviour of other precious metal catalysts besides Pt and Pd and the role of promoters for high catalytic activity and high reaction product selectivity has to be more investigated.

REFERENCES

- 1 Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.
Jap. Pat. JP 56/49334 on May 2, 1981, CA 95(9): 80183m
- 2 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
Jap. Pat. JP 59/84831 on May 16, 1984, CA 101(15): 130229w
- 3 Sun Tech., Inc.
Eur. Pat. EP 144251 on June 12, 1985, CA 103(21): 177969u
- 4 GAF Corp.
U.S. Pat. US 4121039 on October 17, 1978, CA 90(7): 54489t
- 5 Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Eur. Pat. EP 201957 on November 20, 1986, CA 106(13):101742f
- 6 Kao Soap Co., Ltd.
Jap. Pat. JP 53/135919 on November 28, 1978,
CA 90(19): 151586e
- 7 Sanyo Chemical Industries, Ltd.
Jap. Pat. JP 56/5433 on January 20, 1981, CA 94(25):208377 b
- 8 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
Jap. Pat. JP 53/77010 on July 8, 1978, CA 89(23): 196968 b
- 9 Mitsui Toatsu Chemicals Inc.
Jap. Pat. JP 54/132519 on October 15, 1979,
CA 92(15): 128415f
- 10 Bayer AG
Ger. Offen. DE 3135946 on March 24, 1983,
CA 99(9): 70217u
- 11 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
Jap. Pat. JP 54/39016 on March 24, 1979, CA 91(3): 19908c
- 12 Eastman Kodak Co.
U.S. Pat. US 4256916 on March 17, 1981, CA 95(1): 6523f
Hoechst AG
Ger. Offen. DE 2936123 on April 2, 1981, CA 95(1): 6522 e
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Eur. Pat. EP 18681 on November 12, 1980, C. 94(21):174350 v
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Eur. Pat. EP 39111 A1 on November 4, 1981, CA 96(11):85067 g
- 13 Mitsui Toatsu
Jap. Pat. JP 52/151117 on December 15, 1977,
CA 88(19): 136144z
- 14 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
Brit. Pat. GB 2018773 on October 24, 1979, CA 93(1): 7662w
- 15 Research Foundation for the Development of Industries
Jap. Pat. JP 61/225156 on October 6, 1986, CA 106(9): 67674y
- 16 Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Jap. Pat. JP 53/73532 on June 30, 1978, CA 89(21): 179705w
Rhone-Poulenc, Inc.
U.S. Pat. US 4351962 on September 28, 1982,
CA 97(25): 215746m
Dow Chemical Co.
U.S. Pat. US 4190605 on February 26, 1980, CA 93(3): 26109n
- 17 Ube Industries, Ltd.
Jap. Pat. JP 55/59128 on May 2, 1980, CA 93(19): 185964d
Bayer AG
Ger. Offen. DE 2943805 on May 27, 1981, CA 95(15): 132506r
- 18 Ube Industries, Ltd.
Jap. Pat. JP 55/22615 on February 18, 1980, CA 93(3): 26425n

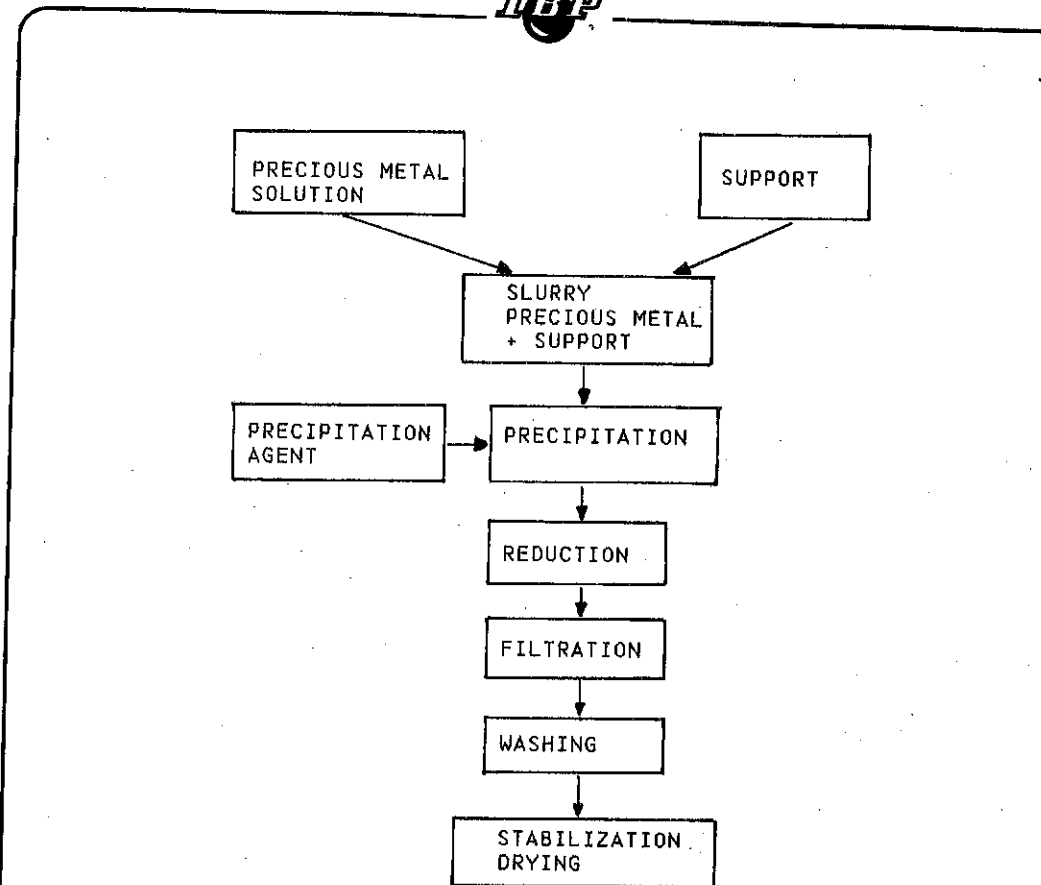


Fig. 2. Flow sheet of a typical preparation for a powdered precious metal catalyst.

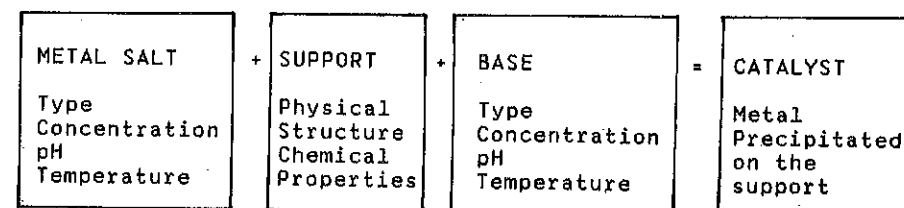


Fig. 3. Variables of preparation parameters for supported precious metal catalyst.

Method	Information
<u>Chemical analysis</u> AA, X-ray fluorescence	Catalyst composition, trace elements in solids
Activity test	Activity, selectivity, desactivation and poisoning, cinetic data
<u>Gas adsorption</u> N ₂ -adsorption (BET) H ₂ /CO-adsorption	Total surface area Metal surface area
N ₂ -adsorption Hg-porosimetry	Porosity, pore size distribution
X-ray diffraction	Identification of solid phases (bulk)
<u>Selective adsorption</u> IR-Spectroscopy	Function al groups Structure of adsorbed species
Wet sieving Sedimentation Electronic counting device for particles	Particle size distribution Filtering characteristics
<u>Mechanical tests</u>	Attrition loss, crushing strength
TEM and SEM	Surface topology (three dimensional)
Electron-microprobe (EDX)	Metal particle size Local distribution elemental analysis and lateral distribution
<u>Thermal methods</u> DTA TPR	Phase transformation Phase diagram Chemisorption, temperature program, reduction, promotor influence
Auger Electron spectroscopy ESCA (XPS, UPS)	Surface composition Electronic structure and valence, bonding of surface atoms
SIMS ISS	Surface composition Atomic structure and composition of surface

Fig. 4. Main characterization methods used for powdered type catalysts

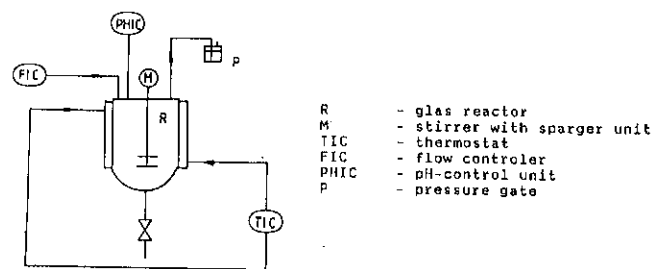


Fig. 5. Apparatus used for the oxidation of glucose.

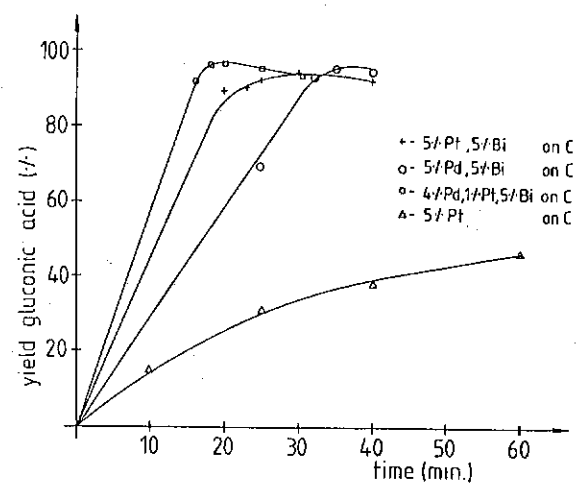


Fig. 6. Yield of gluconic acid obtained for the different catalyst systems used in the oxidation of glucose under standard reaction conditions.

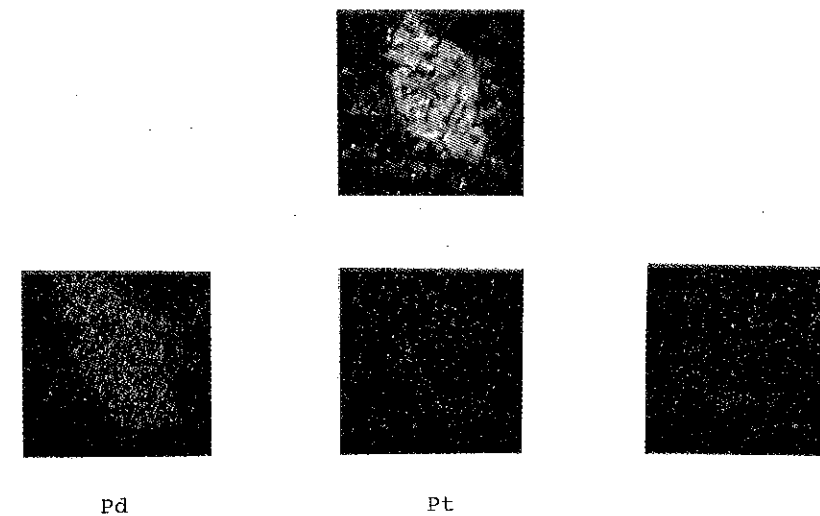


Fig. 7. Catalyst CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi. EDAX characterization

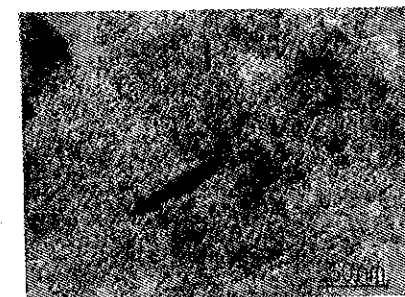


Fig. 8. Catalyst CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi. TEM characterization.

TABLE 1
5 % Pd-5 % Bi on activated carbon catalyst for the glucose oxidation under standard reaction conditions: Influence of the catalyst preparation method on glucose conversion, gluconic acid selectivity and catalyst activity.

	catalyst A		catalyst B		catalyst C	
	35	60	35	60	35	60
reaction time (min)						
conversion of glucose (mol%)	69	100	79	100	100	100
selectivity to gluconic acid (mol%)	95	93	95	96	96	90
catalyst activity g[gluconic acid]/ g[palladium] x h	1700	1300	2000	1400	2400	1300

catalyst A: Prepared from the corresponding Pd on activated carbon catalyst followed by Bi-impregnation.

catalyst B: Prepared from the corresponding Bi impregnated activated carbon followed by Pd-impregnation and reduction.

catalyst C: Prepared by co-precipitation of the metal phase followed by reduction. Catalyst CE 196 RA/W 5 % Pd, 5 % Bi

TABLE 2
Pd-Pt-Bi on activated carbon catalyst: Glucose oxidation under standard reaction conditions with catalyst CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi.

	reaction time [min]			
	18	20	25	30
amount of substances (mol x 10 ⁻²)				
glucose	0,15	< 0,01	< 0,01	< 0,01
gluconic acid	8,50	8,58	8,44	8,13
fructose	0,08	0,13	0,13	0,13
glucaric acid	0,03	0,05	0,09	0,32
tartaric acid	< 0,01	< 0,01	0,05	0,07
tartronic acid	< 0,01	< 0,01	0,09	0,17
oxalic acid	< 0,01	0,01	0,06	0,14
conversion (20'):	100 %			
selectivity (20'):	98 %			
activity (20'):	4200 g[gluconic acid]/g[precious metal] x h			

TABLE 3
Catalyst CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi.
CO-adsorption measurements and comparison to other catalyst systems.

	CO-adsorption value (ml/g catalyst)
CEF 196 RA/W 4 % Pd, 1 % Pt, 5 % Bi	1,1 - 1,4
bimetallic catalyst 4 % Pd, 1 % Pt prepared under same preparation method	1,0 - 1,5
5 % Pd catalyst prepared under same preparation method	2,0 - 3,0
1 % Pt catalyst prepared under same preparation method	0,5 - 1,0

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE
EFEITO DE ADITIVOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS E
ATIVIDADES DE CATALISADORES DE Ni-Mo/Al₂O₃

. Sílvio J.V. Machado¹
. Martín Schmal²
. Arnaldo C. Faro Jr.¹

RESUMO

Foram preparados catalisadores de Ni-Mo suportados sobre aluminas modificadas com Mg, Zn, B, Ti ou Nb. Os suportes foram caracterizados quanto a suas propriedades texturais e ácidas (densidade, força e tipo de sítios ácidos). A forma óxido dos catalisadores foi caracterizada quanto à distribuição de seus componentes (microsonda) e natureza das fases presentes (espectroscopia de refletância difusa na região do UV/visível). Foi medida a atividade e seletividade da forma ativa dos catalisadores no hidrotreamento de uma carga composta de benzeno-tiofeno-piridina, na hidrogenação do benzeno e no hidrocrackeamento do cumeno. Observou-se que o Zn e o Mg promoveram, enquanto o Ti e Nb inibiram, a formação de espinélio de Ni nos catalisadores, após calcinação a 923 K. O Mg, B e Nb tiveram discreto efeito promotor sobre a atividade de HDS e o Ti, B, e Nb sobre a de HDN. O catalisador aditivado com Nb destacou-se dos demais por sua elevada atividade em reações ácidas (formação de metilciclopentano na hidrogenação do benzeno, formação de benzeno no hidrocrackeamento do cumeno), resultante da presença de sítios ácidos fortes (Ho < -8,2), detectados apenas neste catalisador. Dois mecanismos parecem atuar no hidrocrackeamento do cumeno, um levando à quebra da ligação C(sp²)-C(sp³), fortemente dependente da acidez do suporte e outro à quebra de ligação, C(sp³)-C(sp³), praticamente independente da acidez do suporte.

ABSTRACT

Nickel - molybdenum catalysts were prepared, using as supports aluminas modified with Mg, Zn, B, Ti or Nb. The supports were characterized with respect to their textural and acidic properties (density, strength and nature of acidic sites). The oxidic form of the catalysts was characterized with respect to the distribution of their components (EPMA) and nature of the oxide phases (DRS). Activity and selectivity of the sulphide forms were measured in the hydrotreating of a mixed benzene-thiophene-pyridine feed, in the hydrogenation of benzene and in the hydrocracking of cumene. The formation of a Ni-spinel phase was promoted by Zn and Mg and inhibited by Ti and Nb, after calcination of the catalyst at 923 K. There was a small promoting effect of Mg, B and Nb in the HDS activity and of Ti, B and Nb in the HDN activity. The activity for acid catalysed reactions (methylcyclopentane formation during benzene hydrogenation, benzene formation during cumene hydrocracking) was much larger for the catalyst containing Nb, due to the presence of strongly acidic sites (Ho < -8,2) detected only in this catalyst. Two separate mechanisms seemed to contribute to cumene hydrocracking, one leading to the rupture of the C(sp²) - C(sp³) bond strongly dependent on the acidity of the support, and another leading to the hydrogenolysis of C(sp³) - C(sp³) bonds, which is almost independent of support acidity.

1 PETROBRÁS/CENPES/DICAT
2 UFRJ/COPPE/ENG. QUÍMICA

1. INTRODUÇÃO

Os processos de hidrotreatamento (HDT) de cargas oriundas do petróleo destinam-se, fundamentalmente, à remoção de impurezas indesejáveis (enxofre, nitrogênio, compostos poliaromáticos, etc...) presentes nestas cargas, através de reação com hidrogênio, visando melhorar a qualidade de produtos para consumo ou pré-tratar cargas para utilização em outros processos (reformação catalítica, craqueamento catalítico, etc.).

Nos processos de HDT, são empregados catalisadores à base de elementos dos grupos VIII (Co, Ni) e VI-B da tabela periódica suportados sobre um óxido refratário (alumina, sílica-alumina), para todo tipo de fração, desde as mais leves, como a nafta, até as mais pesadas, como os resíduos de destilação do petróleo. Mais recentemente, a mesma família de catalisadores tem encontrado aplicação em processos de hidroconversão (HCC), que visam a transformação de cargas pesadas (resíduos, gasóleos de vácuo) em destilados médios (querosene, diesel) e leves (nafta), de maior valor econômico.

Embora o tipo básico de catalisador seja o mesmo, em todas essas aplicações, é necessário otimizar sua formulação para cada uso específico, dispondo-se, para tanto, de diversas variáveis, tais como:

- Natureza dos componentes ativos (Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W)
- Teor destes componentes
- Natureza do suporte (alumina, sílica-alumina, etc...)
- Textura do suporte
- Uso de aditivos.

Ultimamente, tem crescido o interesse no uso de aditivos como forma de modificar as propriedades de catalisadores de HDT e HCC, notando-se que pelo menos um delas, o fósforo, é frequentemente empregado em catalisadores comerciais¹.

Estudos publicados indicam que os aditivos podem afetar de diversas maneiras as características de catalisadores de HDT. Em alguns casos, como o do fósforo¹⁻⁸, um único aditivo apresenta múltiplos efeitos, o que não é surpreendente, dada a complexidade destes catalisadores a nível microscópico. Os efeitos observados podem ser resumidos da seguinte forma:

Efeitos na química da impregnação: A impregnação de componentes ativos pode envolver ou não interação entre o íon precursor e o suporte⁹. De um modo geral, a ocorrência de interação é desejável, na medida em que favorece melhor dispersão do componente depositado¹⁰. Uma forma comum de in-

teração é a atração eletrostática entre íons em solução e íons de carga oposta na superfície do suporte⁹. A carga na superfície de um sólido imerso numa solução é função de diversos fatores como pH, força iônica do meio, temperatura e composição da superfície. A presença de aditivos no suporte atua neste último fator, promovendo ou inibindo a interação íon precursor-suporte¹¹. Este tipo de interação afeta, também, a distribuição do componente depositado. A ausência de interação favorece uma distribuição mais homogênea do componente ao longo do diâmetro dos grãos de catalisador, enquanto interações fortes promovem adsorção preferencial nas regiões mais externas dos grãos¹². A distribuição de componentes ativos, por sua vez, tem importantes repercussões sobre o desempenho do catalisador¹³.

Efeitos na interação fase ativa - suporte: Do mesmo modo que a interação íon precursor-suporte, a interação entre o óxido suportado, formado após a calcinação do precursor, e o suporte favorece a dispersão do componente ativo. É principalmente em função da boa interação entre os óxidos de molibdênio ou tungstênio e a superfície de aluminas que estes materiais são preferencialmente empregados como suporte em catalisadores de HDT, em comparação com óxidos como a sílica, para os quais a interação é fraca^{14,15}. Por outro lado, interações excessivas podem levar à formação de fases inertes ou cataliticamente inativas. É o caso dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} , que tendem a reagir com a alumina, sob efeito da temperatura, migrando para as camadas subsuperficiais do suporte, dando origem a fases do tipo espinélio, de difícil sulfetação e cataliticamente inativas^{16,17}. Acredita-se que o efeito benéfico de alguns aditivos (P^{6-8} , B^{18-20} , $Mg^{21,22}$, $Zn^{21,22}$) consista em suprimir a formação de espinélios de níquel ou cobalto, mantendo estes elementos na superfície de suporte, onde podem interagir adequadamente com as espécies de molibdênio ou tungstênio.

Efeitos na acidez do suporte: É fato bem conhecido que impurezas presentes na superfície de um suporte podem alterar substancialmente suas propriedades ácidas (densidade de sítios ácidos, força ácida e natureza dos sítios). Aumentos de acidez em catalisadores de HDT em função da adição de SO_4^{2-} ^{23,24}, F^{-} ²³⁻²⁶, Cl^{-} ^{23,24}, B^{25} e Ti^{25} já foram observados, enquanto elementos como o $Na^{23,24}$ e o $Mg^{23,24}$ suprimem a acidez. O flúor promove o aparecimento de sítios de Bronsted na superfície de aluminas, que normalmente possuem apenas acidez de Lewis²⁷.

O balanceamento entre as funções ácida e hidrogenante nos catalisadores de HDT é da maior importância para seu desempenho. Excesso de acidez pode levar a perda de estabilidade, devido a deposição de coque. Por

outro lado, a existência de alguma atividade de craqueamento, proveniente da função ácida, pode ser desejável, na medida em que facilita a conversão de moléculas refratárias em outras mais reativas, sob o ponto de vista de remoção de heteroátomos. Nos catalisadores destinados a hidroconversão, a presença da função ácida é, evidentemente, fundamental.

Modificação da natureza dos sítios: Não se pode excluir que, em alguns casos, ocorra interação direta entre o aditivo e os sítios ativos, modificando sua natureza. Recentemente, AGUDELO e MORALES propuseram que o efeito promotor do fósforo em HDN deve-se à geração de sítios específicos para esta função²⁸.

O objetivo de nosso trabalho foi estudar a influência de diversos aditivos (Zn, Mg, B, Ti e Nb) sobre as características, atividade e seletividade de catalisadores de NiMo/Al₂O₃.

Existem, na literatura, referências a respeito do efeito promotor, em HDS, do Zn e Mg em catalisadores de CoMo/Al₂O₃ (inibição da formação de espinélio de Co)²¹. Já se verificou também efeito promotor do B^{39,25} e Ti^{39,25} em reações de HDN³⁹, HDS³⁹ e HCC²⁵, em catalisadores de NiMo³⁹ CoMo/Al₂O₃²⁵. Não foram encontradas referências a respeito do efeito do Nb nestes catalisadores.

Os catalisadores aditivados foram caracterizados quanto à acidez do suporte, distribuição dos aditivos e componentes ativos, presença de fases cristalinas e natureza das fases presentes na forma óxido.

A atividade e seletividade foram medidas no hidrotreatamento de uma carga composta de benzeno-tiofeno-piridina, na hidrogenação do benzeno e no hidrocraqueamento do cumeno..

2. PARTE EXPERIMENTAL

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados por impregnação seqüencial de seus componentes (aditivo primeiro, seguido de Mo e finalmente Ni) sobre uma γ -alumina comercial (CCI-331-1, 250m²/g de área específica e 0,62cm³/g de volume de poros) sob forma de extrudados de 1,6mm, empregando-se o método do ponto úmido. As impregnações eram efetuadas num evaporador rotativo tipo Rotavapor, e cada etapa era seguida de uma secagem a vácuo a 373K, na própria aparelhagem Rotavapor, depois em estufa a 393K, e de calcinação a 823K. Na impregnação de Ti, o vácuo de bancada foi substituído por fluxo de nitrogênio seco, na primeira etapa da secagem.

As impregnações de Mg e Zn foram feitas com soluções aquosas de seus acetatos. A de boro, com solução aquosa de ácido bórico. A solução de Nb (pH = 0,4), foi obtida por dissolução a quente de ácido nióbio em solução saturada de ácido oxálico. Foram necessárias três impregnações sucessivas com Nb para atingir-se o teor desejado no catalisador final. Na impregnação com Ti, empregou-se uma solução de isopropóxido de Ti em n-hexano. Foram obtidas três bateladas de catalisador aditivado com Ti, preparados pelo mesmo método e denominadas CTI1, CTI2 e CTI3 neste trabalho.

Em todos os casos, o Mo foi impregnado a partir de uma solução amoniacal de heptamolibdato de amônio (pH = 10,2) e o Ni a partir de solução aquosa de nitrato de níquel.

Procurou-se manter, para todos os catalisadores, as mesmas relações atômicas Ni/Mo (0,46) e aditivo/Mo (0,43).

CARACTERIZAÇÃO

A composição química dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de emissão com fonte de plasma, absorção atômica e fluorescência de raios X, conforme descrito em detalhe na referência 29.

As análises de caracterização textural, difração de raios X, espectroscopia de refletância difusa na região do UV/visível e de microsonda foram conduzidas segundo métodos descritos anteriormente⁸. Neste último caso, foram medidas as relações de intensidade entre cada elemento de interesse e o alumínio, em cinco regiões ao longo do diâmetro dos extrudados, conforme mostrado no esquema 1. Adicionalmente, eram obtidas leituras referentes à superfície externa dos extrudados.



ESQUEMA 1- ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A acidez total dos suportes aditivados foi determinado por adsorção de n-butilamina a 373K, em microbalança, segundo método descrito por MARTINS³⁰.

Procurou-se verificar a natureza dos sítios ácidos (Bronsted ou Lewis) nos suportes pelos espectros no infravermelho de piridina adsorvida, conforme descrito na referência 31.

Medidas de força ácida dos suportes aditivados foram efetuadas observando-se a viragem de indicadores de Hammett dissolvidos em benzeno seco. Os indicadores empregados foram 2,4 - dinitrofluorbenzeno (pKa = -14,52), 2,4 - dinitrotolueno (pKa = - 13,75), m-nitrotolueno (pKa = - 11,99), antraquinona (pKa = - 8,2) e benzalacetofenona (pKa = - 5,6).

ATIVIDADE CATALÍTICA

As medidas de atividade catalítica foram conduzidas numa unidade de alta pressão, equipada com um reator contínuo de tanque agitado (CSTR), tipo Berty, fornecido pela AUTOCLAVE ENGINEERS.

Foram empregadas três cargas e condições operacionais distintas, conforme mostrado na Tabela I, para avaliar as diferentes funções dos catalisadores (HDS, HDN, hidrogenação, isomerização e hidrocraqueamento). O benzeno e o cumeno eram dopados com CS₂ para manter o estado sulfetado dos catalisadores.

TABELA I - Parâmetros dos Testes Catalíticos

	HDS/HDN	HIDROGENAÇÃO DO BENZENO	HIDROCRQA. DO CUMENO
Carga (% p/p)	benzeno (92%) tiofeno (4,5%) piridina (3,5%)	benzeno e CS ₂ (1,2%)	cumeno e CS ₂ (1,2%)
Vazão (ml/h)	100	100	100
Massa de Catalisador (g)	35	35	35
Pressão total (MPa)	4	4	4
Temperatura (K)	553 e 573	673	673
H ₂ /Carga (mol/mol)	2,5	8	20

Antes de cada corrida, os catalisadores eram sulfetados com uma mistura de CS₂/benzeno (HDT de tiofeno-piridina-benzeno, hidrogenação do benzeno) ou CS₂/n-hexano (hidrocraqueamento do cumeno), contendo 1% p/p de enxofre, em dois patamares de temperatura, o primeiro a 523K por 3h e o segundo a 673K por 3h, sob pressão total de 4MPa e relação H₂/carga sulfetante de 8 mol/mol. O enxofre adicionado correspondia a pelo menos o dobro do valor teórico para sulfetação completa dos catalisadores.

Os produtos líquidos da reação eram analisados por cromatografia em fase gasosa, empregando-se uma coluna de 28% p/p de Penwalt em Chromosorb P 80-100 mesh, de 4,5m por 3,0mm de diâmetro, operada a 383K, sob fluxo de 30ml/min de N₂. Eram também efetuadas análises dos produtos gasosos, não relatadas no presente trabalho.

Maiores detalhes sobre o procedimento de avaliação adotado encontram-se na referência 29.

3. RESULTADOS

FORMAÇÃO DE FASES CRISTALINAS

Nos difratogramas de raios X dos catalisadores aditivados, não foram observadas reflexões outras que não as provenientes do próprio suporte de alumina, indicando que os aditivos não induziram a formação de fases cristalinas nem agregação grosseira dos componentes ativos.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERÍSTICAS TEXTURAIIS

A Tabela II mostra a composição química e características texturais dos diversos catalisadores.

TABELA II - Composição Química e Características Texturais dos Catalisadores

CATALISADOR	ÁREA BET ¹ (m ² /g)	VOL. DE POROS ² (cm ³ /g)	ELEMENTO (% p/p)		
			Mo ³	Ni ³	ADITIVO
CSA	206	0,57	8,6	2,6	-
CMG	204	0,57	8,9	2,3	1,1 (Mg) ³
CZN	197	0,57	8,3	2,3	2,7 (Zn) ³
CB	204	0,59	8,9	2,4	0,5 (B) ⁴
CTI1	207	0,58	8,7	2,3	2,1 (Ti) ³
CNB	169	0,55	8,9	2,4	4,0 (Nb) ⁵

- 1 - Método BET de um ponto
- 2 - Porosimetria com Hg
- 3 - Determinação por espectrometria de emissão
- 4 - Valor teórico
- 5 - Determinado por absorção atômica

Apenas no caso do Nb verificou-se uma diminuição da área específica e volume de poros, em relação ao catalisador sem aditivo, possivelmente em decorrência de terem sido necessárias três impregnações sucessivas, seguidas de calcinações intermediárias, para se obter o teor de Nb desejado. Não se pode excluir, porém, que o efeito observado fosse decorrente de ataque ao suporte pela solução de impregnação altamente ácida.

DISTRIBUIÇÃO DOS COMPONENTES ATIVOS

As distribuições dos aditivos e componentes ativos, ao longo do diâmetro dos extrudados, são mostradas na Figura 1, para os diversos catalisadores e suportes, com exceção dos aditivados com B e do catalisador aditivado com Nb, devido a dificuldades instrumentais (evaporação do B e interferência entre Mo e Nb).

Com os métodos de impregnação empregados, apenas para o Zn obteve-se uma distribuição relativamente homogênea. Nos demais casos, houve uma tendência marcada de deposição dos aditivos na superfície externa dos extrudados, mais acentuada no caso do Ti. Na impregnação do Ti, é possível

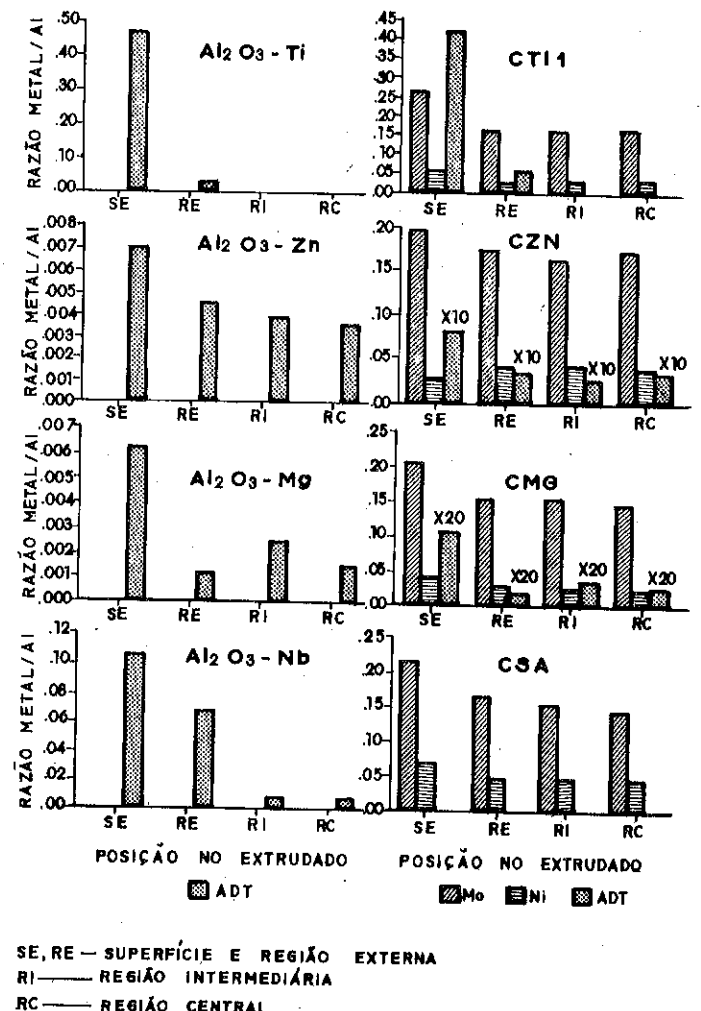


FIGURA I - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS EM EXTRUDADOS VIA MICROSCOPIA ELETRÔNICA

que o solvente (n-hexano), altamente volátil, tenha-se evaporado antes que as moléculas volumosas de isopropóxido de titânio tivessem oportunidade de difundir-se pela estrutura porosa do suporte. Para o Nb, o perfil decrescente de concentração do exterior para o interior dos extrudados pode ser resultante de uma forte interação entre ânions do tipo oxaloniobato e a superfície da alumina, em condições ácidas de impregnação^{10,32}.

As distribuições de Mo e Ni nos catalisadores foram bastante homogêneas, sem efeitos dos aditivos dignos de nota. Isto não é surpreendente, dadas as condições alcalinas empregadas na impregnação do Mo, que desfavorecem a interação entre molibdatos e o suporte, obscurecendo potenciais efeitos dos aditivos^{10,32}.

ESTADO DO Ni E Mo NA FORMA ÓXIDO

Os espectros de refletância difusa dos catalisadores revelaram as bandas características de transições de transferência de carga, associadas ao Mo na região do UV, e as associadas ao Ni, na região do visível, provenientes de transições d-d, conforme mostrado nas figuras 2 e 3. Foram obtidos espectros dos catalisadores calcinados em duas temperaturas (823K e 923K).

Não foram observadas diferenças significativas, em relação ao Mo, em qualquer das temperaturas de calcinação. Com todos os aditivos, as bandas foram praticamente idênticas e semelhantes às produzidas pelo Mo em coordenação octaédrica, associado a íons do tipo polimolibdato⁸.

Quanto ao estado do Ni, tomou-se a relação entre as funções Schuster-Kubelka-Munk (SKM)³³ a 630 e 430nm³⁴, como medida relativa das concentrações de Ni²⁺ em coordenação tetraédrica (Ni²⁺)_t e octaédrica (Ni²⁺)_o. Os resultados são mostrados na Tabela III, para as duas temperaturas de calcinação.

Tabela III - Relação entre as funções SKM³³ dos catalisadores a 630 e 430nm

CATALISADOR	F(R ∞) ₆₃₀ /F(R ∞) ₄₃₀ ¹	
	823 K ²	923 K ²
CSA	0,4	1,4
CZN	0,6	1,8
CMG	0,4	1,7
CB	0,4	1,3
CTI1	0,4	1,1
CNB	0,4	0,9

1 - F(R ∞) = Função SKM
 2 - Temperatura de calcinação dos catalisadores

Observa-se que, após calcinação a 823K, os aditivos não afetaram a relação $(Ni^{2+})_t/(Ni^{2+})_o$, com exceção do Zn, que aumentou esta relação. Este efeito é contrário ao observado com catalisadores de $Co^{21,22}$, porém já foi relatado para catalisadores de Ni/Al_2O_3 ³⁵.

Após a calcinação a 973K, no entanto, diferenças significativas apareceram entre os catalisadores. Confirmou-se a tendência do Zn de aumentar a proporção $(Ni^{2+})_t/(Ni^{2+})_o$, também mostrada pelo Mg, nestas condições de calcinação. Por outro lado, o Ti (batelada CT11) e o Nb reduziram esta relação.

A espécie $(Ni^{2+})_t$ encontra-se nas camadas subsuperficiais da alumina, é de difícil sulfetação e não pode, portanto, contribuir para a atividade catalítica da forma sulfetada de catalisadores de $Ni-Mo/Al_2O_3$.

PROPRIEDADES ÁCIDAS DOS SUPORTES

Conforme mostrado na Tabela IV, os aditivos não afetaram significativamente a densidade de sítios ácidos do suporte, medida pela adsorção de n-butilamina.

Tabela IV - Densidade de sítios ácidos dos suportes determinada por adsorção de n-butilamina

SUPORTE	DENSIDADE DE SÍTIOS ÁCIDOS (meq/m ²) x 10 ³
Al ₂ O ₃	2,8
Al ₂ O ₃ + Zn	2,8
Al ₂ O ₃ + Mg	2,7
Al ₂ O ₃ + B	2,7
Al ₂ O ₃ + Ti ²	2,8
Al ₂ O ₃ + Nb	3,0

- 1 - Determinada por método gravimétrico a 373K
- 2 - Suporte da batelada CT11.

Por outro lado, medidas com indicadores de Hammett demonstraram o aparecimento de sítios fortemente ácidos ($-14,52 < H_o \text{ máximo} < -13,75$) no suporte aditivado com Nb. Nos demais casos, incluindo o suporte não aditivado, o valor de H_o máximo foi maior que $-11,99$ e menor que $-8,2$.

Os espectros de infravermelho de piridina adsorvida não forneceram evidências para a existência de sítios de Bronsted em qualquer dos supor-

tes.

DESEMPENHO CATALÍTICO

Os resultados de atividade catalítica para HDS e HDN de uma carga composta de benzeno, tiofeno e piridina são mostradas na Tabela V, para duas temperaturas. Os valores da tabela representam taxas iniciais de reação, obtidas a partir de conversões integrais, admitindo-se ordens de reação empíricas de 0,9 e 0,3, para as reações de HDS e HDN, respectivamente, segundo estudo cinético previamente efetuado²⁹.

De um modo geral os efeitos dos aditivos foram pequenos, em ambas as reações e temperaturas, notando-se, no entanto algum efeito promotor do Mg, B e Nb, na reação de HDS e do B, Ti e Nb, reação de HDN.

TABELA V - Desempenho catalítico em HDS/HDN

CATALISADOR	TAXA INICIAL DE REAÇÃO (g mol/m ² .h)x10 ⁶			
	HDS		HDN	
	553K	573K	553K	573K
CSA	5,3	14,9	3,4	7,7
CZN	5,7	16,7	3,8	8,8
CMG	6,2	20,7	3,5	8,5
CB	6,4	20,7	5,0	9,4
CT11	5,8	17,4	4,4	9,3
CNB	6,5	23,5	5,1	10,6

Carga: Benzeno (92% p/p), Tiofeno (4,5% p/p), Piridina (3,5% p/p)
 P: 4 MPa
 (H₂/Carga): 2,5 mol/mol
 M_{cat}: 35g

A Tabela VI mostra os resultados obtidos na hidrogenação do benzeno, em termos das conversões totais e seletividades para metilciclopenteno, medidas a 673K e velocidade espacial mássica de 2h⁻¹.

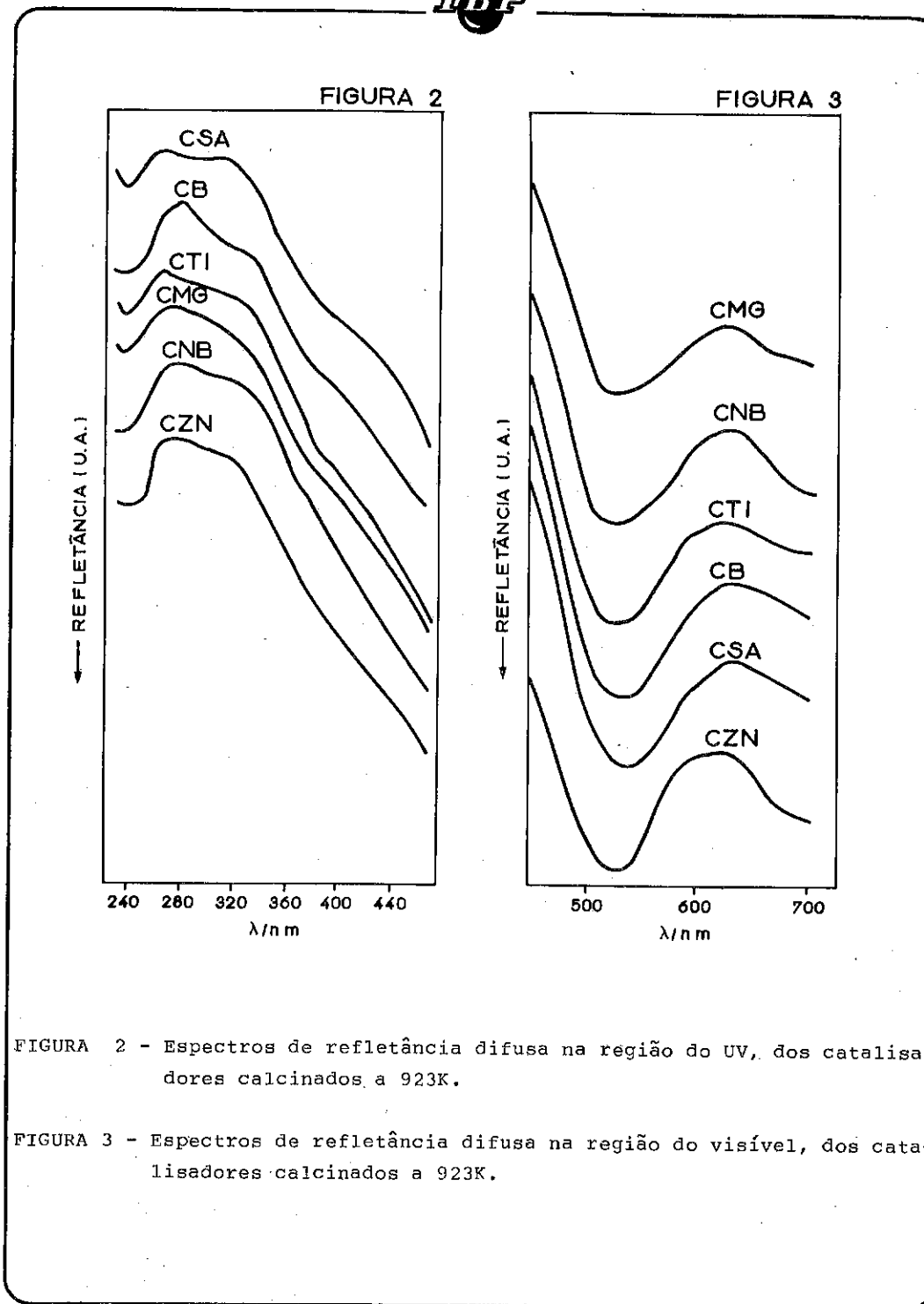


FIGURA 2 - Espectros de refletância difusa na região do UV, dos catalisadores calcinados a 923K.

FIGURA 3 - Espectros de refletância difusa na região do visível, dos catalisadores calcinados a 923K.

TABELA VI - Desempenho catalítico na hidrogenação de benzeno

	CATALISADOR								
	CSA	CZN	CMG	CB	CTI1	CTI2	CNB	CCA	CCB
C _{BZ} (% p/p)	20	16	18	21	20	12(11)	15	13	5
S _{MCP} (%)	4	3	4	6	11	6 (5)	15	26	56

C_{BZ}: conversão de benzeno S_{MCP}: seletividade a metilciclopentano

Carga: Benzeno + CS₂ (1,2% p/p)

P = 4 MPa T = 673K VE = 2 h⁻¹ H₂/Carga = 8 mol/mol

() Repetição

São apresentados resultados para duas bateladas diferentes (CTI1 e CTI2), preparadas pelo mesmo método, do catalisador aditivado com Ti. A preparação deste catalisador não foi repetitiva, conforme indicam os dados da Tabela VI, possivelmente em decorrência da má distribuição de Ti nos catalisadores. O teste catalítico, no entanto, foi bastante repetitivo, como demonstram os resultados para a amostra CTI2.

As conversões totais variaram pouco, exceto para o catalisador CTI2, que apresentou atividade anormalmente baixa. No entanto, os catalisadores CTI1 e CNB tiveram atividade de isomerização (seletividade para metilciclopentano) consideravelmente superior à dos demais, indicando a presença de sítios ácidos nestas amostras. O aumento de atividade de isomerização observado para CB e CTI2, em relação a CSA, foi pequeno, porém significativo.

No hidrocraqueamento do cumeno, os principais produtos líquidos foram o isopropilcicloexano (produto de hidrogenação), o isobutilciclopentano (produto de hidrogenação/isomerização), o etilbenzeno e o benzeno (produtos de hidrocraqueamento). Quantidades menores de metilciclopentano, cicloexano, tolueno, etilcicloexano e n-propilbenzeno foram também observados. Para facilitar a análise dos resultados, estes são resumidos, na Tabela VII, em termos da conversão total e das seletividades para cinco reações distintas:

- Seletividade para hidrogenação (HID), englobando a soma de seletividades para todos os produtos saturados observados (metilciclopentano, cicloexano, etilcicloexano, isobutilciclopentano, isopropilcicloexano)

- Seletividade para isomerização do anel do cicloexano (ISOM1), englobando a soma de seletividades para os produtos com anel de cinco átomos de carbono (metilciclopentano, isobutilciclopentano)
- Seletividade para isomerização da cadeia lateral do cumeno (ISOM2), correspondente à seletividade para n-propilbenzeno
- Seletividade para rompimento da ligação Csp³ - Csp² da molécula do cumeno (HCC1), correspondendo à soma de seletividades para os produtos com seis átomos de carbono (metilciclopentano, cicloexano, benzeno)
- Seletividade para rompimento de ligação Csp³ - Csp³ da molécula do cumeno (HCC2), correspondendo à soma de seletividades para os produtos com sete e oito átomos de carbono (tolueno, etilcicloexano, etilbenzeno).

Os dados da Tabela VII destacam claramente o catalisador aditivado com Nb em relação aos demais por sua alta seletividade para HCC1 em detrimento de HID. Este catalisador apresentou também seletividade ligeiramente maior nas reações de isomerização (ISOM1 e ISOM2), que dependem de função ácida. Curiosamente, a seletividade para HCC2 de CNB foi marginalmente superior à dos demais catalisadores. Os catalisadores aditivados com Ti (bataladas CTI2 e CTI3) pouco diferiram de CSA e CMG, confirmando os resultados de hidrogenação do benzeno para CTI2.

TABELA VII - Desempenho catalítico no hidrocraqueamento do cumeno¹.

CATALISADOR	CSA	CMG	CTI2 ²	CTI3	CNB
CONVERSÃO (%)	17,3	17,1	15,0(15,4)	20,6	17,6
SELETIVIDADES (%) ³ :					
HID	65,7	59,9	59,1(60,8)	61,2	36,4
ISOM1	6,1	6,7	6,4 (6,9)	8,7	10,2
ISOM2	2,9	2,9	4,0 (3,2)	2,9	4,0
HCC1	13,1	15,4	15,1(14,7)	16,5	31,8
HCC2	20,2	20,4	23,3(22,7)	18,4	23,3

1. Condições de operação: Pressão = 4MPa; Temperatura = 673K; (H₂/carga) = 20 mol/mol; V.E. = 2h⁻¹; Carga: Cumeno + 2% p/p CS₂.
2. Valores entre parêntesis correspondem a repetição do teste.
3. Ver texto para significado dos símbolos.

4. DISCUSSÃO

Os efeitos dos aditivos na atividade para HDS e HDN foram pequenos, notando-se algum efeito promotor do Mg, B e Nb em reações de HDS e do Ti, B e Nb em reações de HDN. Estes resultados são, no entanto, difíceis de racionalizar, com base nas informações obtidas até o momento sobre estes catalisadores. O efeito promotor do Nb em ambas as reações poderia ser relacionado à inibição da formação de espinélio de níquel, observado, no entanto, apenas após calcinação dos catalisadores a 923K, temperatura superior à empregada no preparo (823K). Além disso, o B, que também promoveu ambas as reações, afetou marginalmente a formação de espinélio e o Mg, que promoveu a reação de HDS, aumentou a migração de Ni para sítios tetraédricos da alumina, após calcinação a 923K.

Uma correlação mais promissora, pelo menos em relação à HDN da piridina, pode ser feita em termos da acidez dos catalisadores, medida pela formação de metilciclopentano na hidrogenação de benzeno. Os catalisadores CB, CTI1 e CNB, que apresentaram maior atividade para HDN, foram também os de maior seletividade para formação de metilciclopentano.

Um terceiro fator, não aferido pelos métodos de caracterização empregados, é a dispersão das fases ativas que pode ser afetada pela presença dos aditivos. A interpretação dos efeitos de promotores é evidentemente complicada pela possibilidade de atuação conjunta de diversos fatores. De um modo geral, os pequenos efeitos observados nas reações de HDS e HDN indicam que estas funções estão predominantemente associadas às fases sulfetadas, com pouca contribuição do suporte.

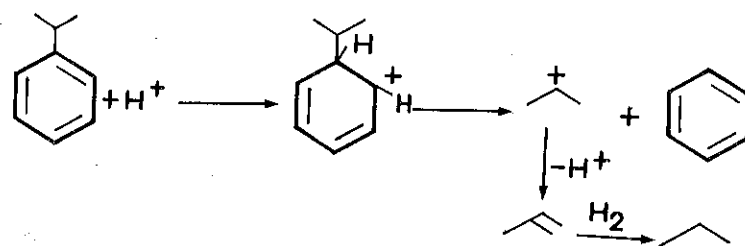
Já na hidrogenação do benzeno, a acidez do suporte parece ter forte influência sobre a seletividade. A alta atividade de isomerização do catalisador CNB pode ser associada à presença de sítios ácidos fortes no suporte aditivado com Nb. O pequeno aumento de isomerização observado com CB e CTI2, no entanto, não encontrou correspondência nas medidas de força ácida, o que pode decorrer de dois fatores:

- O número de centros ácidos fortes nestes catalisadores pode ser pequeno, escapando à detecção pelo método de indicadores;
- Alternativamente, estes sítios ácidos fortes podem ter sido gerados após a impregnação ou sulfetação, tendo sido efetuadas as medidas de acidez apenas nos suportes aditivados.

Infelizmente, não dispomos de dados de força ácida para o suporte de CTI1.

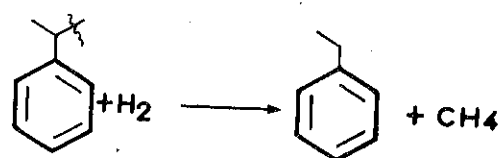
Os resultados obtidos no hidrocraqueamento do cumeno foram paralelos

aos de hidrogenação do benzeno, ressaltando a importância do suporte para a atividade ácida do catalisador. Alguns pontos merecem destaque, por serem elucidativos dos mecanismos de reações que ocorrem nestes catalisadores. Assim, dois mecanismos distintos podem ser claramente identificados no hidrocraqueamento do cumeno. O primeiro depende fortemente da acidez do suporte e leva à quebra da ligação $Csp^2 - Csp^3$ (HCC1). O segundo depende pouco da acidez do suporte e promove o rompimento de ligações $Csp^3 - Csp^3$ (HCC2). O mecanismo HCC1 é provavelmente o mesmo proposto para o craqueamento do cumeno em catalisadores ácidos, envolvendo a atuação de sítios de Bronsted³⁶:

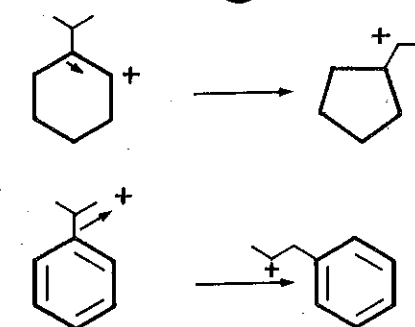


Embora não tenham sido detectados sítios de Bronsted no suporte do catalisador CNB, é possível que estes tenham-se formado após a impregnação com Ni-Mo e sulfetação.

O mecanismo HCC2 possivelmente está associado às fases sulfetadas e envolve a hidrogenólise da ligação C - C, de forma semelhante ao que ocorre em catalisadores metálicos³⁷:



Quanto aos dois tipos de isomerização considerados, tiveram comportamento semelhante ao se aumentar a força ácida do suporte pela introdução de Nb, com um incremento moderado de atividade para ambas as reações. Estas devem, portanto, envolver o mesmo tipo de processo, qual seja, a isomerização de um carbocátion em sítios ácidos da superfície^{36,37}:



A geração destes carbocátions pode resultar da formação de uma molécula olefínica na fase sulfetada, seguida de protonação nos sítios ácidos³⁸.

5. CONCLUSÃO

Os aditivos testados afetaram de formas diversas as propriedades de catalisadores de Ni-Mo/Al₂O₃.

Enquanto o Zn e o Mg acentuaram a formação de níquel em coordenação tetraédrica nos catalisadores, esta foi inibida pelo Nb e o Ti.

O Mg, B e Nb tiveram algum efeito promotor sobre a atividade de HDS, enquanto o Ti, B e Nb o tiveram sobre a atividade de HDN.

O Nb promoveu acentuadamente a atividade para reações de isomerização e hidrocraqueamento, o que pode ser atribuído à presença de sítios ácidos fortes ($H_0 < -8,2$), detectados apenas no suporte aditivado com este elemento.

No hidrocraqueamento do cumeno, sítios de natureza distinta parecem ser responsáveis pela quebra das ligações $C(sp^2) - C(sp^3)$ e $C(sp^3) - C(sp^3)$.

Agradecimentos: Agradecemos a inestimável colaboração dos colegas A.C.B. dos Santos e D.A. Lovatte no preparo dos catalisadores e medidas de força ácida, G.L.M. de Souza pelas medidas de microscopia eletrônica, B.Z. do Pinho, M.A.R. Fraga, I.N.B. Mello e W.N. Araújo, na condução dos testes de avaliação, à Divisão de Química e Grupo de Caracterização de Catalisadores do CENPES, na análise e caracterização dos catalisadores e a M. Todor, da COPPE pela determinação de nióbio.

6. REFERÊNCIAS

1. L.R. AALUND, Unique Survey Spotlights Complex Catalyst World, Oil and Gas Journal, 84:55 (1984).
2. OKAMOTO, Y. et al., 1-2-Molybdophosphoric Acid as Starting Material for Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts, React. Kinet. Catal. Lett., 22:417(1983).
3. ATANASOVA, P. et al., Effect of Phosphorus on the Surface Concentration of Molybdenum and Nickel in the Oxide form of Nickel - Molybdenum/Alumina and on Their Hydrodesulfurization Activity, Appl. Catalysis, 83:235 (1988).
4. CHADWICK, D. et al. Influence of Phosphorus on the HDS Activity of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts, in: Preparation of Catalysts III, Elsevier, Amsterdam, p.323, 1983.
5. STANULONIS, J.J., e PEDERSEN, L.A., "The Effect of Phosphorus and other promoters on CoMo Alumina Hydrotreating Catalysts, in: Symposium on Novel Methods of Metal and Heteroatom Removal, ACS Meeting, Houston, p.255, 1980.
6. MORALES, A. e RAMÍREZ de AGUDELO, M.M., Promoter Role of Octahedral Co (and Ni) in modified Co(Ni) Mo-Al₂O₃ Catalysts for Hydrodesulfurization Reactions, Appl. Catal. 23:23 (1986).
7. GISHTI, K. et al., On the Role of Phosphate Anion in the MoO₃-Al₂O₃ Based Catalysts, Appl. Catal., 12:381 (1984).
8. SOUZA, G.L.M. et al., Caracterização de Catalisadores para Hidrotratamento à Base de Ni-Mo, in: Seminário Brasileiro de Catálise, 4, Anais, Canela, p. 383, 1987.
9. MARCILLY, C. & FRANC, J.-P., La Preparation des Catalyseurs. Deuxieme Partie, Rev. Inst. Fran. Petr., 39:337 (1984).
10. HOUALLA, M. et al., Effects of Impregnation pH on the Surface Structure and Hydrodesulfurization Activity of Mo/Al₂O₃ Catalysts, J. Catal., 83:50 (1983).
11. VORDONIS, L. et al., Development of Carriers with Controlled Concentration of Charged Surface Groups in Aqueous Solutions, J. Catal., 98:296 (1986).
12. KOMIYAMA, M., Design and Preparation of Impregnated Catalysts, Catal. Rev.-Sci.Eng., 27:341 (1985).
13. ASUA, J.M. & DELMON, B. Theoretical Study of the Influence of Nonuniform Activity Phase Distribution on Activity and Selectivity of Hydrodesulfurization Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., 26:32 (1987).
14. ISMAIL, H.M. et al., The Nature of Supported-molybdena Catalysts, J.

- Chem. Soc. Faraday Trans. I, 83:1601 (1987)
15. SHIMADA, H. et al., Support Effect on the Catalytic Activity and Properties of Molybdenum Catalysts, J. Catal., 110:275 (1988).
16. GRANGE, P. Catalytic Hydrodesulfurization, Catal. Rev. - Sci. Eng., 21:135 (1980).
17. RATNASAMY, P. & SIVASANKER, S., Structural Chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts, Catal. Rev. - Sci. Eng., 22:401 (1980)
18. STRANICK, M.A. et al., The Effect of Boron on the State and Dispersion of Co/Al₂O₃ Catalysts, J. Catal., 104: 396 (1987).
19. LAFITAU, H. et al., Physico-Chemical Interaction between Ni and Support in the Preparation of Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrogenolysis Catalysts, in: Preparation of Catalysts I, Elsevier, Amsterdam, 1976.
20. VOROB'EV, Y.N. et al., Effect of Modification by Boric Oxide on the State of Nickel in NiO/Al₂O₃ Catalysts., Kinet. Katal., 25:154 (1984).
21. FIERRO, J.L.G. et al., Surface Structure and Catalytic Activity of ZnO-CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts, in: Int. Cong. Catal., 8, Anais, Berlin, v.2, p. 363, 1984.
22. LOPEZ, E.J. et al. Distribution of Cobalt Ions in Some Promoted Cobalt-Molybdenum/Alumina HDS Catalysts, React. Kinet. Catal. Lett., 22:253 (1983).
23. JIRÁTOVÁ, K. & BERÁNEK, L., Properties of Modified Aluminas, Appl. Catal., 2:125 (1982).
24. JIRÁTOVÁ, K. & KRAUS, M., Effect of Support Properties on the Catalytic Activity of HDS Catalysts, Appl. Catal., 27:21 (1986).
25. MURALIDHAR, G. et al., Catalytic Functionalities of Supported Sulfides. I Effect of Support and Additives on the CoMo Catalysts, J. Catal., 85:44 (1984).
26. GHOSH, A. K. & KYDD, R. A., Fluorine - Promoted Catalysts, Catal. Rev. - Sci. Eng., 27:539 (1985).
27. KISILEV, A.V. & LYGIN, V.I., Infrared Spectra of Surface Compounds, Wiley, N. York, 1975.
28. RAMÍREZ DE AGUDELO, M.M. & MORALES, A., Promoter Effect of Phosphorus in NiMoP-Al₂O₃ Catalysts on Hydrodenitrogenation Reaction, in: Int. Cong. Catal., 9, Anais, v.1, p.42, Calgary, 1988.
29. MACHADO, S.J.V., Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1989.
30. MARTINS, R.L., Medida de Acidez na Avaliação da Atividade de Catalisadores de Craqueamento, in: Seminário Brasileiro de Catálise, 3, Anais, Salvador, p.126, 1985.
31. MARTINS, R.L. et al.; Estudo da Influência da Temperatura de Calcina-

- ção de Aluminas na Reação de Desidratação do Etanol, in: Seminário Brasileiro de Catálise, 1, Rio de Janeiro, p. 284, 1981.
32. J.L.G. FIERRO et al., Control of Concentration Profiles by Rational Preparation of Pelleted Hydrodesulfurization Catalysts, in: Preparation of Catalysts IV, Elsevier, Amsterdam, 1987.
33. SCOONHEYDT, R.A., Diffuse Reflectance Spectroscopy, in: Characterization of Heterogeneous Catalysts, Marcel Dekker, N. York, p.125, 1984.
34. GIL-LLAMBIAS, F.J. et al., Physicochemical Characterization and Hydrodesulfurization Activity of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts Prepared by Different Methods, Bull. Soc. Chem. Belg., 90:1331 (1981).
35. CIMINO, A. et al., Effect of Zinc, Gallium and Germanium Ions on the Structural and Magnetic Properties of Nickel Ions Supported on Alumina, J. Phys. Chem., 79:243 (1975).
36. BEST, D. & WOJCIECHOWSKI, on Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Cumene, J. Catal., 47:11 (1977).
37. PINES, H., The Chemistry of Hydrocarbon Conversion, Academic Press, N. York, 1981.
38. WEISSER, O. & LANDA, S., Sulphide Catalysts, their Properties and Application, Pergamon, Oxford, 1973.
39. NAKAMURA, M. et al., "Hydrodenitrogenation of Residual Oils", in: Pan Pac. Sym. Fuels Conf., v.2, p. 598, 1982.

5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE
SURFACE PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITIES OF NIOBIC ACID
MIXED WITH PHOSPHORIC ACID OR ANTIMONIC ACID

. Susumo Okazaki ¹
. Akito Kurosaki ¹

Niobic acid showed a high acid strength even in the presence of steam, and, hence, is effective as a catalyst for hydrations, dehydrations or condensations. However, the acid amount on the niobic acid surface is relatively small, and the surface acidity was remarkably decreased by heat-treatment at temperatures higher than 435°C due to crystallization as niobium oxide. For further development of the niobic acid as a solid acid catalyst, these problems must be solved.

On the other hand, we have ever known that the addition of a small amount of bulky anions such as phosphate ion and sulfate ion are effective for prevention or retardation of crystallization of titanium oxide. In addition, the addition was effective also for increasing the acid amount on some metal oxide surfaces.

Hence, the treatment or addition effect of phosphoric acid for enhancement of solid acidity and retardation of crystallization of niobic acid was first examined in this study. Then, the addition effect of antimonic acid was likewise examined by consideration that Sb is a homologous element of P in the periodic table.

Experimental

¹ Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ibaraki University.

Catalyst Preparation. For the preparation of niobic acid mixed with phosphoric acid, niobic acid supplied by CBMM Comp. was immersed in 30 ml of a diluted phosphoric acid solution (the concentration was adjusted at 0.05-1.0 mol dm⁻³). The suspension of niobic acid was allowed to stand for 48 h, then the sample was evaporated to dryness in air at 120°C. The dried sample was heat-treated at temperatures ranging from 200 to 800°C. On the other hand, niobic acid mixed with antimononic acid was prepared by passing gaseous NH₃ (Matheson Comp.) through ethanol containing antimonium (V) ethoxide and niobium (V) ethoxide, followed by separation from the precipitated ammonium chloride and hydrolysis with vigorous stirring. The mixed hydroxides thus obtained were dried in air at 120°C after repeated washing with distilled water, and finally heat-treated at various temperatures for 3 h. Before use as catalysts, the oxides were fabricated to granules having sizes of 14-20 or 32-48 mesh.

Surface Acidity and Specific Surface Area. The surface acidities of niobic acid before and after mixing with phosphoric acid or antimononic acid were determined by ammonia or pyridine adsorption at various temperatures. The BET method (N₂ adsorption at -196 °C) was applied for the specific surface area determination.

XRD and XPS Measurements. The XRD measurement was carried out using Geigerflex Diffractometer (Rigaku Denki). For the determination of the surface composition, XPS measurements were carried out by using ESCA 750 (Shimadzu Comp.).

TG-DTA Measurement. For the measurement of TG-DTA, niobic acid before and after mixing with phosphoric acid or antimononic acid are heat-treated up to 800°C at a rate of 10°C per minute. For comparison, niobic acid sample mixed with hydrofluoric acid or sulfuric acid was also examined in this study.

Catalytic Reactions. The dehydration of cyclohexanol was performed at 180°C under normal pressure using a conventional flow reactor for the niobic acid before and after mixed with phosphoric acid. The alkylation of benzene and dehydrations of 2-propanol and methanol were carried out using a pulse reactor to know the effect of phosphoric acid or antimononic acid addition.

Results and Discussion

1. Phosphoric Acid-Addition.¹⁻²⁾
 - 1.1. Effect on Crystallization as Nb₂O₅. As is shown in TG-DTA patterns (Fig. 1), a weak and dull peak is observed around 200°C. This peak is attributable to a partial dehydration of niobic acid, namely the change of 3Nb₂O₅·4H₂O to 3Nb₂O₅·H₂O.³⁾ DTA for niobic acid showed a sharp exothermic peak around 550°C, nevertheless a change is little observed in TG during heat-treatment from 300 to 800°C. The sharp peak is attributable to the transformation of amorphous niobium oxide to crystalline niobium oxide.⁴⁾ This peak was shifted to higher temperature side by addition of sulfuric acid or phosphoric acid addition to the niobic acid sample. The peak was simultaneously weakened by

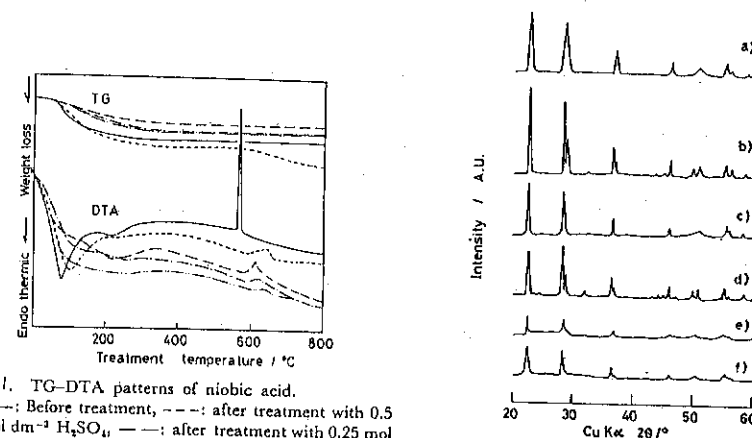


Fig. 1. TG-DTA patterns of niobic acid.
 —: Before treatment, - - -: after treatment with 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄, — — —: after treatment with 0.25 mol dm⁻³ H₃PO₄, — — —: after treatment with 0.5 mol dm⁻³ H₃PO₄, — — —: after treatment with 1.0 mol dm⁻³ H₃PO₄.

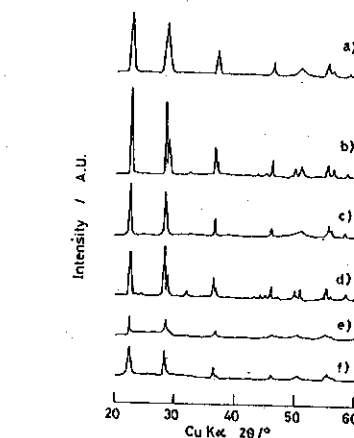


Fig. 2. XRD patterns.
 a) Niobic acid heat-treated at 600 °C, b) niobic acid heat-treated at 800 °C, c) H₂SO₄-treated niobic acid, after heat-treated at 600 °C, d) H₂SO₄-treated niobic acid, after heat-treated at 800 °C, e) H₃PO₄-treated niobic acid, after heat-treated at 600 °C, f) H₃PO₄-treated niobic acid, after heat-treated at 800 °C. The concentrations of the H₂SO₄ and H₃PO₄ used for the treatment were 0.5 mol dm⁻³.

the addition. Especially, the peak is scarcely found for the sample treated with phosphoric acid treated with higher concentration (1.0 mol dm⁻³).

The fact that the treatment with phosphoric acid is effective in preventing the crystallization was further confirmed by XRD measurement. Thus, the diffraction peaks of the sample treated with phosphoric acid were not so sharp even after heat-treatment at such a high temperature as 800 °C as is shown in Fig. 2, f). As a result of the prevention or retardation of crystallization, surface area of the niobic acid treated with phosphoric acid was fairly large even after heat-treatment at higher temperatures (Fig. 3). Furthermore, surface acidity, or acid amount per unit weight of a sample was increased by the acid treatments. In

particular, the phosphoric acid-treatment was effective in maintaining the large acidity during heat-treatment at higher temperatures (Fig. 4).

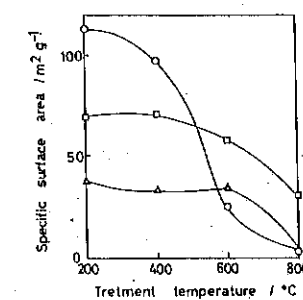


Fig. 3. Specific surface area of niobic acid.
 ○: Before acid treatment, △: after treatment with 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄, □: after treatment with 0.5 mol dm⁻³ H₃PO₄.

1,2. Effect on Surface Acidity.

The effect of phosphoric acid treatment was highly dependent on the concentration of the acid solution. Thus, the surface acidity determined by gaseous pyridine adsorption was remarkably made to vary by changes in the concentration of phosphoric acid used for the treatment (Fig. 5). Interestingly the acid amount per unit surface area was maximal when the sample was treated of the acid having the concentration of 1 mol dm⁻³.

The atomic ratio P/Nb in the surface layer of the phosphoric acid treated sample, determined by XPS, was equal to 1 when the sample treated with the 1 mol dm⁻³ acid solution (Fig. 6). The fact suggested the formation of niobium phosphate, which is known to have a composition of Nb₂O₅·P₂O₅ on the phosphoric acid-treated sample surface. The niobium phosphate may be amorphous, since the phosphate could not be detected by XRD analysis.

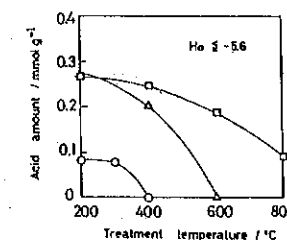


Fig. 4. Surface acidity of niobic acid before and after acid treatment.
 ○: Before treatment, △: after treatment with 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄, □: after treatment with 0.5 mol dm⁻³ H₃PO₄.

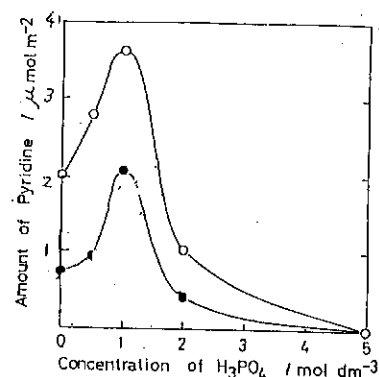


Fig. 5. Effect of H_3PO_4 concentration on surface acidity determined by NH_3 or pyridine adsorption. Ammonia and pyridine adsorptions were carried out by volumetric and gravimetric methods, respectively. Heat treatment temperature: $400^\circ C$. Adsorption temperature: $100^\circ C$ (O) or $200^\circ C$ (●).

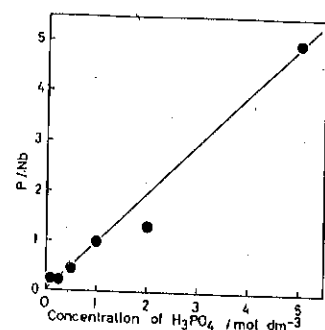


Fig. 6. Effect of H_3PO_4 concentration on atomic ratio P/Nb in surface layer of H_3PO_4 -treated niobic acid.

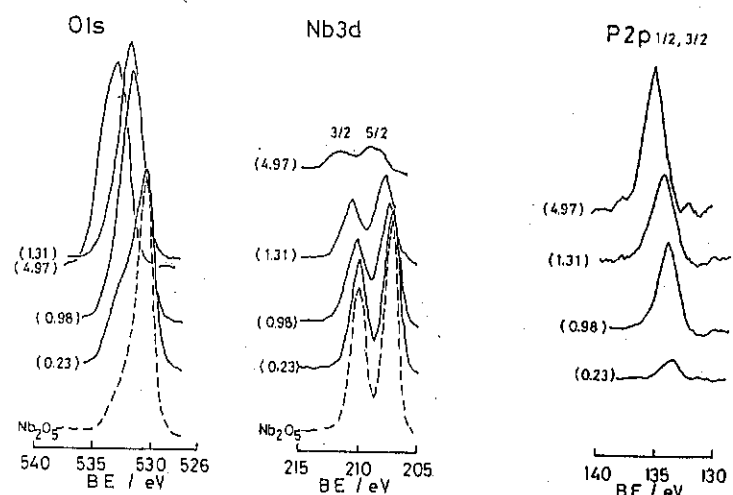


Fig. 7. XPS spectra for niobic acid before and after treatment with phosphoric acid. BE values shown here were obtained by assuming the C1s peak position due to contaminant carbon as 285 eV.

1.3. Estimation for Interaction between Nb and P Components.

Fig. 7 shows the XPS spectra regarding O, Nb, and P components in the surface layer of niobic acid containing various amount of P component. The number in the parentheses

indicates the atomic ratio of P/Nb determined by an analysis using XPS. The peak position of $P2s$ of the sample treated with phosphoric acid was, in general, shifted to the lower binding energy (BE) side compared to that observed for P_2O_5 . The peak position for samples containing small amounts of the P component almost coincided with that for P^{3+} (134 eV).⁵⁾ The evidence suggests that P atoms might contribute to the withdrawal of electrons from the neighbouring Nb atoms; the contribution of individual P atoms might be more remarkable as the amount of phosphoric acid addition decreases. On the other hand, the peak due to Nb3d gradually shifted to the higher BE side upon increasing the amount of the phosphoric acid addition. The result suggested a withdrawal of electrons from Nb atoms by the phosphoric acid molecules added for the treatment. Thus, the electrons of the Nb atoms surrounded by a larger amount phosphate molecules might be drawn out to a greater extent; the largest shift to the higher energy side was observed for niobic acid containing the largest amount of the P component. The withdrawal of electrons should contribute to the enhancements of surface acidity and the catalytic activity for an acid-catalyzed reaction of the niobic acid catalyst.

1.4. Effect on Catalytic Activity. Similar to the

surface acidity, the catalytic activity of niobic acid in the cyclohexanol dehydration, increased with a treatment using phosphoric acid, and gradually decreased with increasing the heat-treatment temperature (Fig. 8). The change of the catalytic activity described above was ascribable to

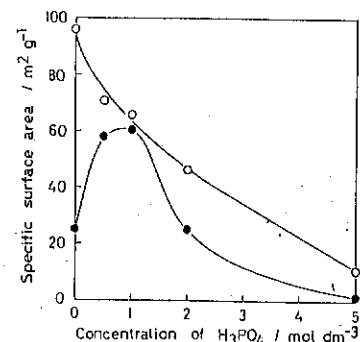


Fig. 8 Effect of H₃PO₄ concentration on specific surface area, of niobic acid. Heat treatment temperature: O: 400°C, ●: 600°C.

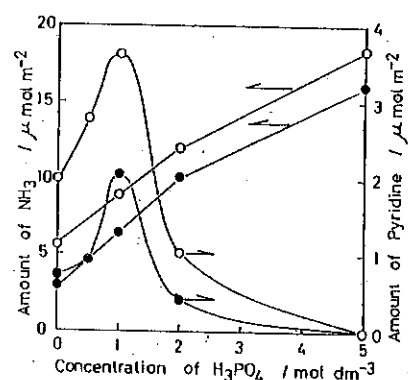


Fig. 9 Effect of H₃PO₄ concentration on surface acidity determined by NH₃ or pyridine adsorption. Ammonia and pyridine adsorptions were carried out by volumetric and gravimetric methods, respectively. Heat treatment temperature: 400°C. Adsorption temperature: 100°C (O) or 200°C (●).

the change in the surface acidity.

Also the catalytic activity for the benzene alkylation with methanol was increased by the phosphoric acid addition. As is shown in Fig. 9, the catalytic activity for the reaction was maximal when the niobic acid was treated with phosphoric acid having the concentration of 1 mol dm⁻³. The fact corresponded to the result observed for the surface acidity (Fig. 6). Hence, it is possible that the amorphous niobium phosphate formed on the niobic acid- or niobium oxide-surface is the active species promoting the alkylation.

2. Antimonic Acid Addition.

In the preceding section, we have known that Nb₂O₅·P₂O₅ or NbPO₅ may be the active species of the niobic oxide treated with phosphoric acid. Then, also Nb₂O₅·Sb₂O₅ may be active as a solid acid catalyst. However, the surface

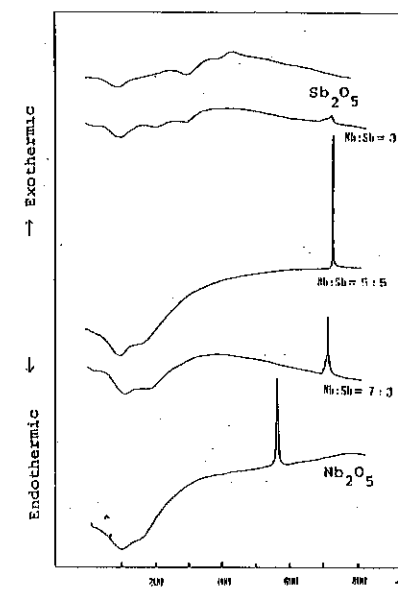


Fig. 10 DTA Patterns

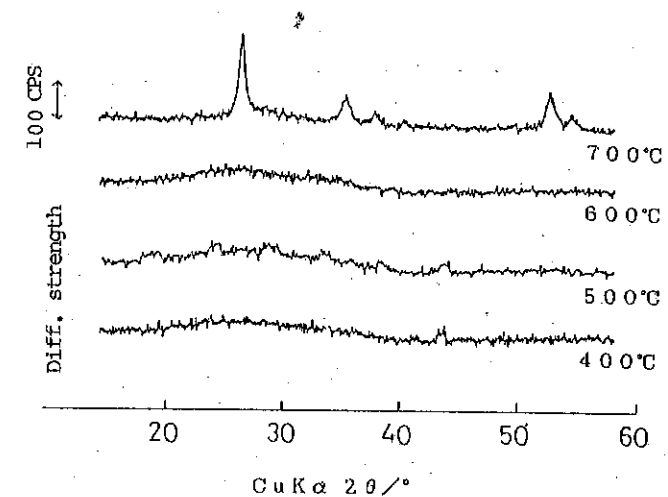


Fig. 11 XRD Pattern of Nb₂O₅ (Sb/Nb=1)

properties and the catalytic activities have ever been little studied, except for the behaviors as an ion exchanger.⁶⁾

Hence, the effect of antimononic acid addition on the structure and the surface properties including catalytic activities of niobic acid was following as following. For the antimononic addition, coprecipitation method was applied by considering that the method is more suitable than impregnation method for obtaining thoroughly mixed method.

2.1. Effect on Crystallization. Fig. 10 shows DTA patterns of various $Nb_2O_5-Sb_2O_5$ samples. The crystallization temperature of niobic acid was shifted to above $700^\circ C$ by the addition of antimononic acid. The effect of the antimononic acid addition on retardation or prevention of the crystallization was ascertained by XRD measurement.

The main peaks representing $d=3.34, 2.52, \text{ and } 1.72 \text{ \AA}$ are newly observed for the $Nb_2O_5-Sb_2O_5$ having an atomic ratio Sb/Nb of 1 (Fig. 11). These peaks were assignable neither to Nb_2O_5 and Sb_2O_5 , and did not coincide with the mixed oxides of $Sb(III)$ and $Nb(V)$, such as $Sb_{0.67}Nb_{2.0}O_6$ ($d=3.97, 3.38, \text{ and } 3.00 \text{ \AA}$) and $SbNbO_4$ ($d=3.13, 2.95, \text{ and } 1.74 \text{ \AA}$).⁷⁾ Thus, it is probable that the mixed oxide formed on the $Nb_2O_5-Sb_2O_5$ ($Sb/Nb=1$) was $NbSbO_4$, although further studies are essential for the confirmation.

2.2. Effect on Surface Properties. By mixing with antimononic acid, the surface area of niobic acid heat-treated at $500^\circ C$ was remarkably increased (Fig. 12). The effect on the increasement of surface area was not so appreciable for the

samples heat-treated at $300^\circ C$, since Nb_2O_5 itself does not crystallize at temperatures lower than $435^\circ C$.⁸⁾ A maximal

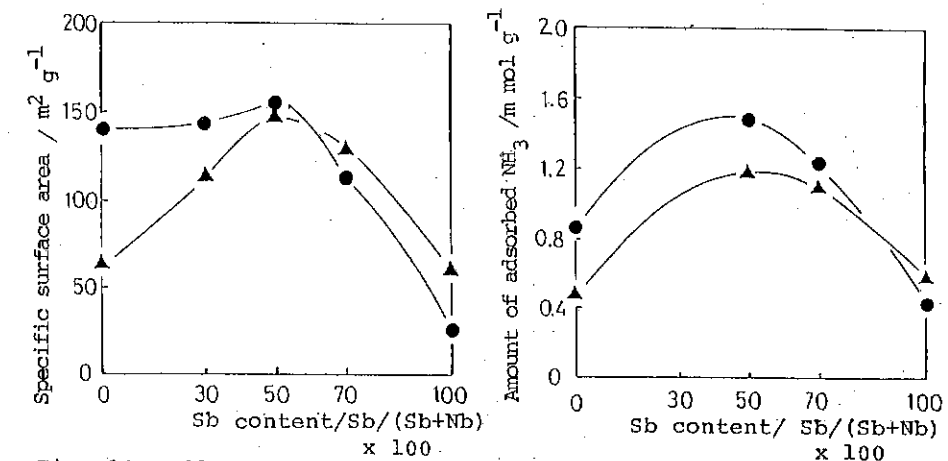


Fig. 12 Effect of Sb content on surface area

Heat-treatment temp.

● : $300^\circ C$

▲ : $500^\circ C$

Fig. 13 Effect of Sb content on surface acidity

Heat-treatment temp.

● : $300^\circ C$

▲ : $500^\circ C$

surface area was observed for the mixed oxide of the atomic ratio of 1.

The surface acidity determined by NH_3 adsorption was also maximal at the same atomic ratio ($Sb/Nb=1$) as is shown in Figure 13. The finding suggested that $NbSbO_4$ is a prominent solid acid similarly to $NbPO_4$ and is available as a catalyst for some acid-catalyzed reactions.

2.3. Effect on Catalytic Activity For the confirmation of the availability as a solid acid catalyst, the catalytic activity of $Nb_2O_5-Sb_2O_5$ was examined; it was known that the mixed oxides should promote the 2-propanol dehydration even at a low temperature such as $115^\circ C$. A maximum in the catalytic activity was found for the mixed oxide of $Sb/Nb=1$

(Fig. 14). Similarly, a maximum catalytic activity for the methanol dehydration was found for the mixed oxide having the atomic ratio Sb/Nb of 1 (Fig. 15).

The mixed oxides used in these reactions as catalysts were examined to be amorphous by XRD determination. Thus, the highest catalytic activity observed for the mixed oxide of the atomic ratio (Sb/Nb) may be ascribable to the amorphous niobium antimonate formed by intimate mixing of antimonous acid and niobic acid, followed by heat-treatment at 300 or 500°C.

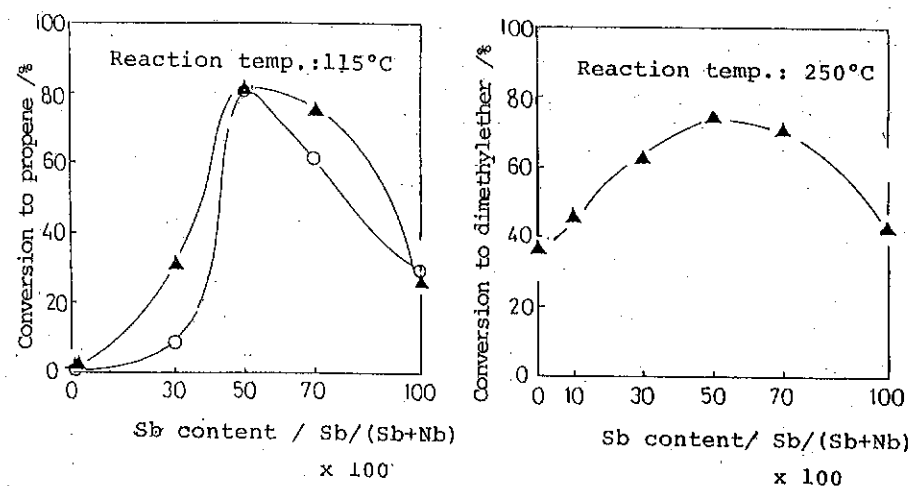


Fig. 14 Catalytic activity for 2-propanol dehydration
Heat-treatment temperature
▲ : 300°C
○ : 500°C

Fig. 15 Catalytic activity for methanol dehydration
Heat-treatment temperature
▲ : 300°C

The authors are grateful to Prof. Tanabe and Dr. Iizuka for their kind guidance and cooperation for this work, and thank Mr. Tomioka in our laboratory for the helps for carrying out the study regarding $Nb_2O_5-Sb_2O_5$.

References

- 1) A. Kurosaki, T. Okuyama, and S. Okazaki, Bull.Chem.Soc. Jpn., 60,3541(1987).
- 2) S. Okazaki, M.Kurimata, T. Iizuka, and K. Tanabe, Bull. Chem.Soc.Jpn., 60,41(1987).
- 3) B.K. Sen, and A.V. Saha, Mat.Res.Bull., 17,161(1981).
- 4) T. Iizuka, K. Ogasawara, and K. Tanabe, Bull.Chem.Soc. Jpn., 56, 2927(1983).
- 5) Shimadzu Application News, CA 148-018(1980).
- 6) M. Qureshi, J.P. Gupta, A.P. Gupta, and T. Gupta, J. Chromatog., 144,231(1977).
- 7) ASTM, XRD File., 19-80, 16-907.
- 8) F. Holtzgerg, A. Resima, M. Berry, and M. Berkenbit, J.Am.Chem.Soc., 79,2039(1957).



5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ÍNDICE

AUTORES - TRABALHOS TÉCNICOS

	PÁG.
. ABARCA, Juan Raul Q.	115
. ALMEIDA, Shella G.	155
. APPEL, Lúcia G.	554 - 566
. ARAÚJO, Antonio S. de	266 - 276 - 504
. ARGENTON, Ayrton	587
. AZEVEDO, Ilton	108
. BAIBICH, Ione M.	541 - 546
. BARBIÉRI, Roberto S.	420
. BARBOSA, Ademarlaudo	108
. BARRAULT, Joel	020 - 374 - 610
. BARRETO, Antonio de O.	513
. BARROS, Cássio T. de S.	438
. BARZON, Amado A. M.	082
. BAUMGARTNER, João B.	523
. BELATTO, Carlos R.	420
. BUFFON, Regina	546
. CARDOSO, Dilson	053 - 072 - 082 - 602
. CARDOSO, Mauri J. B.	034 - 394
. CARMO, Lúcia M. P. de M.	010
. CARTRAUD, M. P.	335
. CASAGRANDE JR., Osvaldo L.	494
. CASTRO, Sandra G. C. de	354 - 602
. CHAFIK, A.	020
. CID, Eliane A.	136
. COSTA, Sérgio T. da	165 - 173 - 188 - 394
. COSTA, Stella Regina R. da	062
. COSTA, Vera Maria M. T. da	136
. COSTA, Thais H. S.	108
. COUTINHO, Fernanda M. B.	108
. CRUZ, Gilberto M. da	216 - 225
. CUNHA, David dos S.	216
. DIEGUES, Lídia C.	354 - 364
. DUARTE, Lúcia L. de O.	438
. DUARTE, Maria Alice I.	034 - 043 - 188
. DUPREZ, Daniel	619
. EON, Jean-Guillaume	010
. FARO JR., Arnaldo da C.	146 - 155 - 179
. FERREIRA, Ana Maria da C.	438 - 448
. FIGUEIREDO, Cecília M. C. de	384
. FOSSY, M. F.	374
. FRANCESCHINI FILHO, Dante F.	485
. FRANCO, Douglas W.	477
. FRANCO JR., Willibaldo A.	102
. FRETZY, Roger	093 - 254 - 306 - 315 - 364 - 523
. FRYDMAN, Arnaldo	325



. GELBARD, Georges	457
. GERBASE, Annelise E.	546
. GNEP, N. S.	335
. GOMES, Walter A.	237
. GONZALEZ, Gonzalo S.	587
. GONZALEZ, Wilma de A.	466
. GORNE, Janaina	198 - 404
. GUENIN, Michelle	254 - 466 - 523
. GUIMARÃES, Zenaide	554
. GUISET, Michel	335
. HARTMANN, Albert	504
. HATTORI, Roberto S.	115
. HENRIQUES, Cristiane A.	344
. HORTA JR., Cleso de L.	208
. JAHN, Sérgio L.	602
. JEWUR, Shantappa S.	276
. KLEIN, Stanlel I.	413
. KOVER, Warner B.	179
. KRAHL, Carlos Alberto	296
. LACHTER, Elizabeth R.	457
. LAM, Yiu Lau	165 - 173 - 188 - 198 - 364 - 394 - 404 - 466
. LEITE, Aurita C. B.	165 - 188 - 394
. LIMA, Heloisa de A.	533
. LOVATTE, Dayso de A.	179
. MACHADO, Mariza C.	344
. MACHADO, Sflvio J. V.	146
. MAIA, Ary S.	306
. MANO, Valdir	001
. MARINHO, Luiz A.	477
. MARTINS, Ruth L.	034 - 043 - 165 - 173 - 188 - 394
. MARTINS, Sílvia de C.	477
. MASCARENHAS, Yvonne P.	043
. MASSABNI, Antonio Carlos	413 - 420
. MASSARDIER, Jean	254
. MATEUS, Alfredo L. M. L.	448
. MAURO, Antonio Eduardo	494
. MEDEIROS, Gilson G. de	276
. MENDEZ, Magaly	619
. MOIA, Sandro G. da S.	413
. MONTEIRO, Adriano L.	533
. MONTEIRO, José Luiz F.	296 - 325 - 335 - 344
. MORAES, Caetano	554
. MORAL, Patrício	523
. MORGADO JR., Edisson	384
. MOTA, Cláudio J. de A.	173 - 198
. MOURA, Luiz Fernando de	513
. NETO, Adelina C.	430
. NOGUEIRA, Leonardo	198 - 404
. NORONHA, Fábio B.	315
. NUNES, Pedro Paulo	208 - 466
. ODDONE, Maria Regina R.	136



. OLIVEIRA, Luciano V. de	136
. PEREIRA, Evandro B.	126
. PEREIRA, Romeu A.	108
. PEREIRA, Sônia E. de C.	554 - 566
. PIMENTA, Ricardo D. M.	146 - 577
. PINHO, Bruno Z. do	146
. PRADO JR., Aldebaran L. do	102
. PRIMET, Michel	466
. PROBST, Luiz	610
. PROBST, Sônia H.	020 - 619
. RAMOS, Ruth M. S.	566
. RASERA, Kátia Z.	413
. REZENDE, Neide M. S. de	477
. RODRIGUES, Mabel M.	093
. RUDLER, Henri	541
. SACHETT, Cristina M. M.	225
. SAKAMOTO, Renata G.	247
. SALIM, Vera M. M.	093
. SAN GIL, Rosane A. S.	430
. SANT'ANNA, Carlos M. R. de	115
. SANTANA, Elizabeth F. de	010
. SANTOS, Ana Carlota B. dos	179
. SANTOS, José Aroldo V. dos	477
. SCHMAL, Martin	093 - 126 - 247 - 286 - 306 - 315 - 354 - 364
. SCHUCHARDT, Ulf F.	001 - 102
. SCOFIELD, Cynthia F.	225
. SILVA, Francisco Eduardo	266
. SILVA, Maria Isabel P. da	286
. SILVA, Paulo Roberto N. da	254 - 266
. SILVEIRA, Maria Carmen	093
. SOARES NETO, Turbio G.	216 - 225
. SOUSA-AGUIAR, Eduardo F.	034 - 043
. SOUZA, Guilherme Luis M. de	146 - 577
. SOUZA, Michele O. de	533
. SOUZA, Paulo Henrique G. de	062
. SOUZA, Roberto Fernando de	533
. SWARNAKAR, R.	374
. TEICHNER, S. J.	466
. TSUNODA, Mitsukimi	566
. VALLE, Antonio Adolfo F.	136
. VELASCO, Nelson D.	072
. VICENTINI, Valéria P.	587
. VOLLET, Dimas R.	494
. WASSERMANN, Rosana	384
. WYPYCH, Fernando	566
. ZATTERA, Ademir José	053
. ZOPPI, Rita Aparecida	001
. ZOTIN, José Luiz	155 - 179



GRAFICA VITÓRIA LTDA.
RUA DA RELAÇÃO, 31 - CENTRO
TEL.: 221-2126
CEP 20231-9 RIO DE JANEIRO-RJ

ERRATA


5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

TT-102 - Estudo da Preparação de Catalisadores à Base de Molibdênio e sua Influência na Reação de Oxidação do Metano.

Pág. 570 - Tabela 1

Comparação entre as perdas de massa SiO₂ pura e do catalisador impregnado a 3,85% Mo/SiO₂

Temperatura Final	Perda de massa acumulada % (sílica)	Perda de massa acumulada % (catalisador)
100	3,9	2,7
200	4,3	3,4
300	4,8	3,7
400	5,3	4,0
500	5,3	4,2
600	5,5	4,4
700	5,6	4,5
800	5,8	4,5
900	6,0	4,7

 **Instituto Brasileiro de Petróleo**
Av. Rio Branco, 156 - Gr. 1035
20043 - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (021) 262-2923 - Telex: (021) 23184 TERR BR
Telefax: (021) 220-1596