



## 8 ° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

13 a 15 de setembro de 1995

Nova Friburgo - RJ

### Volume 1

#### Trabalhos Científicos

- . CATÁLISE EM METAIS
- . CATÁLISE EM ÓXIDOS
- . CATÁLISE EM ZEÓLITOS
- . CATÁLISE HOMOGÊNEA E ZIEGLER
- . CATÁLISE EM SULFETOS,  
ATI (APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS INDUSTRIAIS),  
MODELAGEM/CINÉTICA E OUTROS

### Volume 2

#### Sessão de Painéis

- . CATÁLISE EM METAIS
- . CATÁLISE EM ÓXIDOS
- . CATÁLISE EM ZEÓLITOS
- . CATÁLISE HOMOGÊNEA
- . CATÁLISE EM SULFETOS,  
MODELAGEM/CINÉTICA E OUTROS
- . CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS





## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Volume 2  
Sessão de Painéis

### CATÁLISE EM METAIS

	Pág.
<b>P-026. Determinação da Área Específica em Catalisadores Bimetálicos Rh-Cu Suportados em <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>001</b>
Fabiana M. T. Mendes e Martin Schmal	
<b>P-042. Interação Metal-Suporte em Catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>009</b>
David dos S. Cunha e Gilberto M. da Cruz	
<b>P-066. Caracterização de Catalisadores Bimetálicos Pd-Co Suportados em Óxido de Níobio .....</b>	<b>017</b>
Fábio Bellot Noronha, Martin Schmal, Pierre Delichère, Michele Brun, Bernard Moraweck e Roger Frety	
<b>P-094. Conversão do 2-etil-2-hexenal sobre Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>025</b>
Arthur Romualdo J. de Mattos Jr., Júlio C. Afonso, Sônia H. Probst e Martin Schmal	
<b>P-095. Estudo Morfológico do Catalisador de Ni/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Forma Óxido .....</b>	<b>033</b>
Arthur Romualdo J. de Mattos Jr., S. H. Probst e Martin Schmal	
<b>P-044. Interação Metal Suporte em Catalisadores Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>041</b>
Turíbio Gomes Soares Neto, Gilberto Marques da Cruz e Gerald Djegá-Mariadassou	
<b>P-063. Efeito dos Precursores nos Catalisadores de Paládio Suportado sobre Sílica .....</b>	<b>051</b>
R. M. S. Fernandes, M. M. Pereira e Martin Schmal	
<b>P-080. Catalisadores para a Desidrogenação de n-Parafinas .....</b>	<b>059</b>
Gilberto Garcia Cortez	
<b>P-161. Caracterização do Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Influência de Aditivos durante a Precipitação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .....</b>	<b>064</b>
Antonio Luís dos Santos Lima, Adriano Azeredo C. Villanova, Lúcia Maria Pires de M. Carmo, Elizabeth Pires Martins, Cristina Marques M. Sachett, Wilma de Araújo Gonzalez, Nídia Maria R. Pastura, Ricardo Reis Soares, Ricardo Ademe e Martin Schmal	

## CATÁLISE EM ÓXIDOS

- P-002. Estudo Cinético da Oxidação Parcial de Metanol a Formaldeído sobre Catalisador de Ferro-Molibdênio ..... 072  
Ricardo Luís Piccoli
- P-018. Suporte  $\text{AlNbO}_4$ : Nova Rota Sintética, e Aplicação à Oxidação do O-xileno ..... 080  
Paulo Roberto da S. Medeiros, Paulo Gustavo P. de Oliveira e Jean-Guillaume Eon
- P-096. Propriedades Catalíticas de Magnetita Dopada com Cromo e Cobre ..... 086  
Emerentino Brazil Quadro, Maria de Lourdes M. R. Dias, Adelaide Maria M. Amorim e Maria do Carmo Rangel
- P-113. Influência da Composição nas Características e Desempenho de Catalisadores do Tipo CuO-ZnO ..... 094  
Maria Del Carmen Aguirre, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado e Lídia Chaloub Dieguez
- P-117. Análise Comparativa entre Catalisadores de Cobre Suportados para a Reforma do Metanol ..... 102  
Nádia Regina Camargo Fernandes Machado e Martin Schmal
- P-127. Influência da Diluição do Leito Catalítico na Produção do Anidrido Maleico ..... 110  
Letícia Soares de Vasconcelos Sampaio Sufé, Maria de Fátima dos Santos Lopes e João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira
- P-144. Preparação e Caracterização de Aerogéis de Nióbia para Fins Catalíticos ..... 117  
Adriano Alves Rabêlo, Michel André Aegerter e Ariovaldo de Oliveira Florentino
- P-162. Avaliação da Atividade Catalítica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Obtido pelo Método de Precipitação na Reação de Transformação do Etanol - Efeito de Aditivos ..... 125  
Elaine Ferreira Torres, Cristina Marques Malavolta Sachett, Nídia Maria Ribeiro Pastura, Lúcia Maria Pires do Carmo e Wilma de Araújo Gonzalez

- P-189. Catalisadores Bifuncionais de  $\text{ZnO}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SO}_4)_z$  para Transformação do Etanol ..... 133  
Gilberto Garcia Cortez e José Maria Corrêa Bueno
- P-019. Imobilização Controlada de Espécies  $\text{VO}_x$  sobre  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Aplicação na Oxidação Desidrogenante do Propano ..... 140  
Sandra Matias Damasceno, Stella R. Reis da Costa e Paulo Gustavo Pries de Oliveira
- P-050. Desidrogenação Oxidativa do Propano: Catalisadores à Base de Óxido de Vanádio Suportado em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ..... 149  
Claudia Maria de Oliveira Raposo, João Batista Baumgartner e Paulo Gustavo Pries de Oliveira
- P-097. Comparação entre os Métodos de Precipitação Direta e Reversa na Preparação de Catalisadores de HTS ..... 158  
Marluce Oliveira da Guarda, Maria do Carmo Rangel e Valéria Vicentini
- P-119.  $\text{MnO}_2$  Suportado em Crisotila Brasileira ..... 166  
Roberto Zucchetti, José Augusto Rosário Rodrigues, Paulo José Samenho Moran e Inés Joekes
- P-136. Influência do Promotor Alcalino sobre as Propriedades Físico-Químicas de Catalisadores Mássicos à Base de Al-Co-Cu ..... 174  
Arislete Dantas de Aquino, Sandra G. C. de Castro, Elizabete Jordão e Antonio José Gomez Cobo
- P-145. Efeito da Lavagem sobre Catalisadores  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Preparados por Adsorção Contínua ..... 184  
Milena Scheffer, Flávia Maria de Aguiar Merola, Maria das Neves Barroso Sathler e Jean-Guillaume Eon
- P-163. Efeito da Porosidade de Catalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na Transformação do Ácido Oleico ..... 192  
Elaine Ferreira Torres, Cristina Marques Malavolta Sachett, Lúcia Maria Pires de Moraes Carmo, Wilma de Araújo Gonzalez e Nídia Maria Ribeiro Pastura
- P-190. Transformação do Etanol sobre Catalisadores de  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  com Estrutura Tipo Espinélio Não-Estequiométrico ..... 199  
Yara Lomena Bittelbrunn e José Maria Corrêa Bueno



### CATÁLISE EM ZEÓLITOS

<b>P-072. Estudos da Resistência da Zeólita Usy a Compostos Nitrogenados</b> .....	<b>207</b>
A. C. Leiras Gomes e J. L. F. Monteiro e Y. L. Lam	
<b>P-074. Condensação Aldólica da Acetona sobre Zeólitas do Tipo Faujasita contendo Cs<sub>2</sub>O</b> .....	<b>215</b>
Marta Antunes Pereira Langone, Cláudia de Oliveira Veloso e José Luiz Fontes Monteiro	
<b>P-076. Efeito do Gás Diluente sobre a Natureza do Coque Depositado em Mordenitas nas Reações do O-xileno</b> .....	<b>223</b>
Cristiane A. Henriques, Ayr M.P. Bentes Jr., José Luiz F. Monteiro, Patrick Magnoux e Michel Guisnet	
<b>P-084. Análise de Parâmetros que Influenciam a Cristalinidade da Zeólita Y na Obtenção da Forma HY</b> .....	<b>231</b>
Hélio F. Machado Jr., Marcelo S. Batista, Rogério J. A. L'Amour, Marcelo C. Durão, Stella R. R. da Costa e J. C. Netto Ferreira	
<b>P-092. Catalisadores Zeolíticos para a Reação de Shift de Monóxido de Carbono</b> .....	<b>239</b>
Gustavo Freitas de Oliveira, Suzana Modesto de Oliveira, Marcio Nele de Souza e Heloysa Martins Carvalho Andrade	
<b>P-152. Síntese e Caracterização de Aluminofosfatos</b> .....	<b>247</b>
Antonio Souza de Araújo, Rogério Alexandre Alves de Melo, Jaécio Carlos Diniz e Antonio Osimar Souza da Silva	
<b>P-174. Influência de Parâmetros de Síntese sobre a Cristalização da Peneira Molecular AIPO<sub>4</sub>-11</b> .....	<b>255</b>
Gilson Gomes de Medeiros e Dilson Cardoso	
<b>P-107. Mecanismo de Formação de Hidrocarbonetos Aromáticos na Nafta de Craqueamento Catalítico</b> .....	<b>263</b>
Claudio J. A. Mota e Raul Rawet	
<b>P-125. Síntese de Zeólitas MFI de Grandes Cristais com Alto Teor de Alumínio</b> .....	<b>271</b>
Miguel Batista Garcia Jr. e Ernesto A. Urquieta-González	



<b>P-165. Investigação do Estado do Cromo em Cr-Silicalita-1, pelas Técnicas de IV e STEM/EDS</b> .....	<b>278</b>
Cynthia Fraga Scofield, Raymonde Franck, Jean-Marie Manoli, Claude Potvin, Cristina Marques Malavolta Sachett, José Carlos Moreira dos Santos, Wilma de Araújo Gonzalez e Gilberto Marques da Cruz	
<b>P-171. Influência do Teor de Direcionador e Alcalinidade na Cristalização da Zeólita Beta</b> .....	<b>287</b>
Maria Wilma N. C. Carvalho e Dilson Cardoso	
<b>P-173. Utilização de Sílica Dispersa na Síntese da Zeólita ZSM-5</b> .....	<b>295</b>
Francisco E. F. Almeida, Dilson Cardoso e Regina P. Francisco	
<b>P-175. Influência da Fonte e do Teor de Alumínio na Cristalinidade e na Morfologia dos Cristais da ZSM-5</b> .....	<b>303</b>
Marina da Silva Machado e Dilson Cardoso	
<b>P-185. Aromatização de N-Hexano sobre (Ga,Zn)-H-ZSM-5 e (Ga,Zn) La-ZSM-5</b> .....	<b>311</b>
Roberto Carlos Pontes Bittencourt, Yiu Lau Lam e Cláudio José de Araújo Mota	

### CATÁLISE HOMOGÊNEA E ZIEGLER

<b>P-005. Oxidação de Monoterpenos Catalisada por Mn<sup>III</sup> (salen) Cl</b> .....	<b>319</b>
Maria de Fátima T. Gomes e Octavio A. C. Antunes	
<b>P-090. Oxidative Acetoxylation of Propylene and Limonene Catalyzed by Pd (II)-Cu(II) System</b> .....	<b>327</b>
Elena Gusevskaya, José Ailton Gonçalves, Aleksei Karandin e Vladimir Likholobov	
<b>P-103. Estudo de Sistemas Catalíticos Empregados na Reação de Formação de Uretanos</b> .....	<b>335</b>
Michèle Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza, Adriano Lisboa Monteiro e Rosane Angélica Ligabue	
<b>P-104. Carbonilação do Propionato de 1-Feniletila Catalisada pelo Sistema [Pd]/[PPh<sub>3</sub>]/[HBF<sub>4</sub>]</b> .....	<b>343</b>
Adriano L. Monteiro, Igor Tkatchenko e Michel C. Bonnet	

- P-012. Tetracloreto de Titânio Heterogeneizado em Dióxido de Titânio Reduzido como Catalisador de Ziegler-Natta** ..... 350  
Alexandre Espeleta, Annegret Noll e Ulf Schuchardt
- P-093. Catálise Homogênea de Polimerização via Metátese de Derivado do 7- Oxanorborneno por Complexo de Rutênio** ..... 358  
Nouga Cardoso Batista, Benedito dos Santos Lima Neto e Douglas Wagner Franco
- P-100. Telomerização Enantiosseletiva do Isopreno com Metanol** ..... 365  
Paulo Dani, Jairton Dupont e Adriano Lisboa Monteiro
- P-102. Hidrovinilação de Ariletilenos Catalisada por um Sistema [Ni]/[Al]/[P]** ..... 372  
Marcus Seferin, Adriano Lisboa Monteiro, Jairton Dupont e Roberto Fernando de Souza
- P-131. Polimerização de Propileno com Catalisadores Ativos e Estereoespecíficos Baseados em  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>** ..... 379  
Marcos A. S. Costa, Fernanda M. B. Coutinho e Ana L. S. S. Silva, Luiz Claudio de Santa Maria e Romeu A. Pereira

#### CATÁLISE EM SULFETOS, MODELAGEM/CINÉTICA E OUTROS

- P-007. Propriedades Ácido-Básicas de Sulfetos Mássicos de Metais de Transição** ..... 387  
Júlio Carlos Afonso, Michèle Breysse e Jean-Louis Portefaix
- P-196. O Uso da Desativação Acelerada em Catalisador NiMo Suportado em Alumina para as Reações de HDS e Hidrogenação de Olefinas** ..... 395  
Giovana d'Amorim Barreto e Maria Isabel Pais da Silva
- P-120. Geração de Macroporos em Extrudados de Carbetos e Nitretos de Molibdênio e Tungstênio por Adição de Celulose** ..... 403  
José Augusto Jorge Rodrigues, Gilberto Marques da Cruz, Guy Bugli e Gérald Djega-Mariadassou
- P-147. Seletividade de um Caulim Natural Modificado na Desidratação de Etanol** ..... 411  
Lindomar Roberto Damasceno da Silva e Luiz Carlos Garla

- P-153. Redução Catalítica de SO<sub>2</sub> em Matrizes Carbonáceas** ..... 419  
Regina de F. P. M. Moreira e Eduardo Humeres
- P-159. Obtenção de Alcanos a partir da Degradação do Ácido Oleico** ..... 424  
Nídia Maria Ribeiro Pastura, Severina Jardeléia de Amorim Silva, Cristina Marques Malavolta Sachett, Wilma de Araújo Gonzalez e Turíbio Gomes Soares Neto
- P-193. Incorporação de Fósforo em Argilas Pilarizadas** ..... 431  
Sibele B. C. Pergher, Marisol Grande Casas, Vicente Fomés e Avelino Corma
- P-194. Comparação entre a Zeólita HZSM-5 e uma Resina de Troca Iônica na Reação de Obtenção do MTBE** ..... 439  
Suzana Modesto de Oliveira e Maria Isabel Pais da Silva
- P-013. Oxidação do Hidrogênio Diluído em Ar sobre Catalisador de Paládio** ..... 447  
Rodrigo Afonso De Bortoli e José Claudio Moura
- P-047. Análise, Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fixo Sujeitos à Desativação Catalítica** ..... 454  
Luismar Marques Porto e Rafael Hernandez Ogeda
- P-038. Redução a Temperatura Programada de Catalisadores de Níquel Suportados em Alumina: Modelagem Matemática e Simulação dos Perfis de Redução** ..... 463  
Alexandre Raymundo, José Mansur Assaf e Luiz Fernando de Moura
- P-109. Estudo Teórico da Estabilidade de Grupos OH Não Equivalentes na Zeólita HY** ..... 471  
Pierre Mothé Esteves, Mauro B. de Amorim e Cláudio J. A. Mota
- P-176. Simulação da Dessorção a Temperatura Programada de Amônia na Caracterização de Zeólitas do Tipo Pentasil** ..... 479  
Luiz F. de Moura e D. Cardoso
- P-040. Preparação de Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Impregnação de Pellets de Alumina: Modelagem Matemática e Simulação do Processo** ..... 487  
Luciano Castro de Jesus, Elisabete Moreira Assaf e José Mansur Assaf
- P-091. Avaliação Estatística da Composição do Catalisador de LTS** ..... 495  
Anselmo A. G. de Lima, Esteban L. Moreno, Márcio N. de Souza e Heloysa M. C. Andrade

## CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

- **Desenvolvimento das Propriedades dos Zeólitos Y em função dos Tratamentos Pós-Síntese** ..... 503  
Ruth Leibsohn Martins
- **Oxidation of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Paraffins over Promoted Molybdenum Catalysts** ..... 519  
J. Barrault
- **The Model System Approach to Heterogeneous Catalysis** ..... 532  
Fabio H. Ribeiro e Gabor A. Somorjai
- **Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide** ..... 544  
J. L. G. Fierro
- **The Effect of Phosphorus on the Hydrodenitrogenation Reaction Over Ni-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts** ..... 558  
Mou Jian e Roel Prins

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA EM CATALISADORES BIMETÁLICOS Rh-Cu  
SUPPORTADOS EM  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fabiana M. T. Mendes<sup>1</sup>  
Martin Schmal<sup>2</sup>

## RESUMO

Catalisadores monometálicos de cobre e ródio e bimetalicos Rh-Cu suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram caracterizados por TPR, quimissorção de hidrogênio pelo método frontal e pela decomposição do N<sub>2</sub>O. Foram variadas as condições de tempo e temperatura de oxidação dos catalisadores previamente, reduzidos. Somente à temperatura de oxidação de 90°C foi possível a obtenção de uma monocamada adsorvida e foram necessárias 20 horas para que esta estivesse completa. Tais resultados foram confirmados por TPR e quimissorção de H<sub>2</sub>. O consumo de H<sub>2</sub> para a redução da monocamada óxida nos monometálicos foi de 70 e 130  $\mu$ moles/gcat para 0,5% e 1%, respectivamente e 65,3  $\mu$ moles/gcat para o cobre. Já para o catalisador bimetalico contendo 1% de ródio e 0,6% de cobre, (F6), foi de 116  $\mu$ moles/gcat. Este é um método alternativo para a determinação de sítios ativos superficiais de catalisadores bimetalicos contendo cobre.

## ABSTRACT

The surface area of Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalyst were determined from chemisorbed H atoms and N<sub>2</sub>O. The passivation conditions were varied in order to investigate the formation of a monolayer. Results indicate that the oxidation time and temperature necessary to exposure N<sub>2</sub>O is 20 h and 90°C respectively, in order to obtain a surface monolayer. The H<sub>2</sub> uptake for a monolayer reduction was 65,3  $\mu$ moles/gcat for Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 70 to 130  $\mu$ moles/gcat for Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5% and 1% Rh(wt%), respectively). The bimetallic catalysts formed a monolayer at 90°C and its H<sub>2</sub> uptake for their reduction varied from 62 to 116  $\mu$ moles/gcat. This is an alternative method for the determination of the active sites of bimetallic catalyst containing copper.

## 1- INTRODUÇÃO

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade, e estabilidade. Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica é importante para a interpretação da atividade catalítica e caracterização dos catalisadores.

Muitas técnicas tem sido desenvolvidas para avaliar as áreas metálicas em catalisadores metálicos suportados (1). Dentre estes métodos a quimissorção de gases é a mais utilizada. Tratando-se em especial de catalisadores de cobre, a determinação da área superficial tornou-se uma busca, onde nem sempre os resultados obtidos foram precisos, e compatíveis com os já descritos pela literatura. A tentativa de usar como adsorvatos gases como CO e H<sub>2</sub> (2) não forneceu resultados precisos, assim como o uso de oxigênio não teve sucesso, uma vez que a quimissorção do oxigênio na superfície do cobre era acompanhada por uma oxidação lenta e gradativa da parte mássica, cuja extensão e estequiometria dependiam das condições utilizadas (3). Tais técnicas, no entanto, requerem que o adsorvato forme uma monocamada e que exista uma relação estequiométrica entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos superficiais. No caso do CO

<sup>1</sup> Engenheira Química, aluna de mestrado, IQ/UFRJ  
<sup>2</sup> D.Ing., Professor Titular, EQ/NUCAT/UFRJ

como adsorvato (4), ainda permanece a incerteza da estequiometria de adsorção. A reação do óxido nítrico com a superfície de cobre foi primeiramente estudada por Dell e colaboradores (5), onde concluíram que após a decomposição de  $N_2O$ , o calor de formação da camada oxidada era o mesmo, tanto para  $O_2$  como para  $N_2O$ , atingindo um recobrimento de 20 a 25%. Eles ainda sugeriram uma temperatura de  $20^\circ C$  para exposição do cobre ao  $N_2O$ . Tal proposta encontrou críticas no trabalho feito por Scholten e Kovalinka (6) por não apresentar resultados reprodutíveis. Existe na literatura um conflito quanto a temperatura ótima para a reação do  $N_2O$  e o efeito desta na extensão da oxidação. Os mesmos autores (6) indicaram o uso de temperaturas na faixa de  $90^\circ C$  a  $100^\circ C$  para obtenção de resultados mais precisos e mostram que uma oxidação da subcamada só teria início próximo de  $120^\circ C$ . Giamello (7), usando um método calorimétrico observou não ocorrerem mudanças significativas com o consumo de  $N_2O$  entre  $20^\circ C$  e  $80^\circ C$ . Parris e Klier (4), por sua vez, concluem que o uso de uma quimissorção de  $N_2O$  estática não é adequada à temperatura ambiente e a altas temperaturas devido à oxidação mássica e não ocorrer decomposição do  $N_2O$  à baixa temperatura. Mais recentemente Bond e Namijo (8) sugeriram que, se uma passivação completa for feita, mesmo à temperaturas mais altas não se observam migrações dos átomos de oxigênio. Eles trabalharam numa temperatura próxima a  $60^\circ C$ , usando um procedimento baseado na medida do consumo de hidrogênio, durante a redução à temperatura programada (TPR), após oxidação pelo  $N_2O$ . Seguindo o mesmo procedimento, Van der Grift (9) estudou a influência do tempo e da temperatura de passivação, trabalhando também na faixa de  $30^\circ C$  a  $120^\circ C$ .

O grande interesse em sistemas bimetálicos, repousa no fato de que certos catalisadores bimetálicos industriais apresentam um melhor desempenho do que os catalisadores monometálicos, causando grande impacto comercial, como por exemplo, em reações de reforma de hidrocarbonetos (10-12). Sinfelt (12), mostra que a seletividade é uma das variáveis que sofre grande alteração quando são usados metais de diferentes atividades frente a uma desejada reação. Grande atenção tem sido dada a sistemas envolvendo metais dos grupo VIII com elementos dos grupos IB e IVB (13-16). Embora numerosos estudos de tais sistemas tenham sido investigados, ainda permanece a dificuldade em se determinar a área metálica de pequenas partículas bimetálicas dispersas em um suporte. Recentemente, Cesar e colaboradores (17) aplicaram a metodologia de Bond (8) em catalisadores de  $Cu/SiO_2$  e  $Cu-Co/SiO_2$  com concentrações de metal que variam de 10 a 60% e otimizaram os parâmetros que permitiram obter áreas reprodutivas. Dando seqüência, o presente trabalho tem como objetivo determinar a área metálica de catalisadores mono e bimetálicos de  $Cu-Rh$  suportados em  $\gamma-Al_2O_3$  com baixos teores metálicos, de 0,5% e 1%, visando a formação de uma monocamada oxidada sem que haja oxidação mássica. Para comparação com os resultados obtidos, foram feitos testes de quimissorção de  $H_2$  pelo método frontal.

## 2- EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparo de Catalisadores

Os catalisadores suportados foram preparados por impregnação úmida usando um suporte  $\gamma-Al_2O_3$  (Harshaw 3996R/ 200  $m^2/g$ ) e precursores  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  (Johnson Matthey Chemical) e  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . O teor metálico foi de 1% e 0,5% de ródio e 0,5% de cobre. Os catalisadores bimetálicos foram preparados por impregnação sucessiva, na ordem cobre sobre ródio e a razão atômica foi mantida em 1:1. Após a impregnação todos os catalisadores foram calcinados nas temperaturas de  $350^\circ C$  para ródio e  $450^\circ C$  para cobre por 2h a

uma taxa de  $10^\circ C/min$ . As composições metálicas foram obtidas por absorção atômica (Tabela 1). Os catalisadores bimetálicos foram calcinados em duas etapas: a  $350^\circ C$  (após impregnação do Rh) e a  $450^\circ C$  (após impregnação do Cu).

Tabela-1 Composição química.

Catalisador	Teor metálico real (A. A. % peso)	Teor metálico nominal
(F1) Rh/ $\gamma-Al_2O_3$	0,48	0,5
(F2) Cu/ $\gamma-Al_2O_3$	0,53	0,5
(F3) Rh/ $\gamma-Al_2O_3$	1,04	1,0
(F4) xRh-y-Cu/ $\gamma-Al_2O_3$	0,29Rh- 0,19Cu	0,3Rh 0,2Cu
(F5) xRh-y-Cu/ $\gamma-Al_2O_3$	0,43Rh- 0,34Cu	0,5Rh 0,3Cu
(F6) xRhy-Cu/ $\gamma-Al_2O_3$	1,00Rh- 0,60Cu	1,0Rh- 0,6Cu

### 2.2. Caracterização

#### TPR (Redução a temperatura programada).

O aparelho utilizado é um similar ao usado no estudo de TPR descrito em (18). Os catalisadores foram reduzidos "in situ", por uma corrente de 2%  $H_2$ -Ar. A taxa de aquecimento usada foi de  $10^\circ C/min$  e temperaturas finais de  $350^\circ C$  e  $500^\circ C$ . Durante o TPR, o consumo de hidrogênio foi medido por meio de um detector de condutividade térmica acoplado a um registrador (Instrumentos Científicos-CG LTDA).

#### Quimissorção de hidrogênio pelo método frontal.

O aparelho utilizado é o mesmo usado no estudo de TPR. Após a redução, a amostra foi resfriada a  $25^\circ C$  por uma corrente de Ar (99,995%, AGA) de 50 ml/min e submetida a mistura redutora  $Ar-H_2$ , pelo tempo necessário ao consumo completo de hidrogênio, sendo então, limpa com Ar que arrasta o hidrogênio fracamente adsorvido. Logo após, foi efetuada nova quimissorção pela passagem da mistura redutora (50ml/min), indicando uma adsorção reversível. Da diferença entre o consumo total de hidrogênio e o reversível, calcula-se como em (18), a dispersão, admitindo-se a razão H/Rh de 1

#### Método da Decomposição do $N_2O$

O aparelho usado é o mesmo que o utilizado em (18), adicionando-se uma mistura de gases 10%Vol  $N_2O$  (99,998%), em He (99,999%), White Martins e  $H_2$  comercial purificado. O catalisador passa por processos de redução, oxidação pelo  $N_2O$ , e redução. As reduções foram feitas com programação de temperatura de  $10^\circ C/min$ . Após a redução final (2ª redução), foi efetuada uma quimissorção de  $H_2$  em dois dos catalisadores bimetálicos.

#### 1ª Redução.

Para os catalisadores monometálicos de ródio a 1ª redução foi feita com mistura de 2%  $H_2$ -Ar até  $500^\circ C$  por 30 min. O catalisador monometálico de cobre foi reduzido (1ª redução) a  $350^\circ C$  com uma mistura  $Ar-H_2$  durante 30 min. Além disso, foi também reduzido, mantendo-se a mesma temperatura, durante 1200 min e com  $H_2$ . Os catalisadores bimetálicos foram não só reduzidos pela mistura  $H_2$ -Ar a  $500^\circ C$  por 30 min, como também com  $H_2$  por 1200 min à temperatura de  $350^\circ C$ .



### Oxidação pelo N<sub>2</sub>O

No processo de oxidação foram variados o tempo e a temperatura de oxidação. Os catalisadores monometálicos de ródio foram expostos ao N<sub>2</sub>O por 1 hora e 20 horas a 25°C e por 20 horas a 90°C. O fluxo de N<sub>2</sub>O foi mantido em 80 ml/min. No catalisador monometálico de cobre fez-se um estudo do tempo de exposição do N<sub>2</sub>O a 60°C variando de 1h, 2h e 20h. De modo assegurar uma cobertura completa da monocamada, escolheu-se 20 horas de exposição do N<sub>2</sub>O às temperaturas de 90°C, 100°C e 180°C.

### 2ª Redução

A redução final foi efetuada a 350°C durante 30 min para todos os catalisadores, utilizando apenas a mistura redutora.

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Redução à Temperatura Programada (TPR).

Os perfis de TPR efetuados na 1ª redução (redução do catalisador anteriormente calcinado-dito virgem) encontram-se na figura 1 e os respectivos consumos totais de H<sub>2</sub> são indicados na tabela 2.

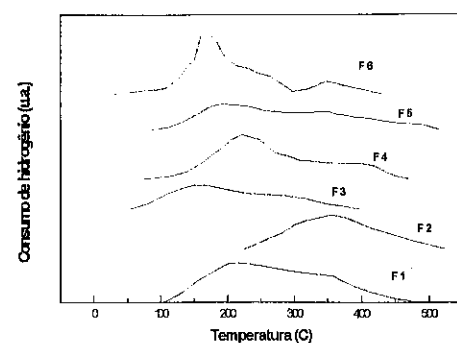


Tabela 2 - Consumo de H<sub>2</sub> do 1º TPR 500°C durante 30min dos catalisadores virgens.

Catalisador	razão atôm. Rh/Cu	H <sub>2</sub> /M*	Grau de Redução(%)	μmoles de H <sub>2</sub> /g catal.
F1	-	1,8	122	85,3
F2	-	0,6	57	47,6
F3	-	1,1	76	115
F4	0,94	0,8	92	61,1
F5	0,78	1,4	116	135
F6	1,02	1,1	86	207

\*mol H<sub>2</sub> consumido(TPR)/mol de metal

Figura 1. TPR dos catalisadores a 500°C/30 min ( ver tabela 1).

Observa-se na tabela 2, que o catalisador de cobre(F1) possui um excesso no consumo de H<sub>2</sub> que pode estar relacionado a um "spillover". O catalisador de cobre(F2), não se reduz completamente devido à forte interação com a alumina. Nos catalisadores bimetálicos (F4) e (F5), observa-se que o ródio melhora a redutibilidade do cobre, sendo a formação do bimetálico mais evidente no perfil do catalisador (F6), notado no ombro a 250°C. No catalisador de menor razão atômica (F5), o cobre parece apresentar estados de oxidação intermediários, conforme observado por Sepúlveda(20).

### 3.2. Quimissorção de Hidrogênio pelo Método Frontal

Os resultados da quimissorção irreversível, bem como as respectivas razões H/Rh são apresentadas na tabela 3. A quimissorção irreversível não foi significativa no catalisador de cobre suportado (F2) e observa-se que as razões H/Rh para os catalisadores monometálicos de ródio foram altas em torno de 80%. O consumo de H<sub>2</sub> decresce nos catalisadores bimetálicos (F3 e F6). Tal informação sugere a interação entre o cobre e o ródio, em acordo com os resultados observados para Pd-Cu por Noronha e colaboradores em (14). Por outro lado, o catalisador (F5) parece não sofrer mudanças significativas

Tabela 3 - Resultados da quimissorção de H<sub>2</sub> irreversível e dispersão metálica, nas reduções antes e após a oxidação pelo N<sub>2</sub>O.

(\*) após redução do cat. virgem a 500°C. (a) H/Rh = razão entre o dobro do número de moles de H<sub>2</sub> consumidos e o número de moles de ródio totais do catalisador

(b) N<sub>2</sub>O a 25°C, após redução a 350°C por 20horas. (c) N<sub>2</sub>O a 90°C, após redução a 350°C por 20horas

catalisador	massa(g)	consumo de H <sub>2</sub> (*) μmol/mgRh	H/Rh (a)	consumo de H <sub>2</sub> μmol/mgRh (b)	consumo de H <sub>2</sub> μmol/mgRh (c)
F1	0,6974	4,24	0,87	-	-
F2	-	-	-	-	-
F3	0,6005	3,77	0,78	-	-
F4	0,9785	3,24	0,67	-	-
F5	0,6000	4,36	0,89	17	16,5
F6	0,6000	3,01	0,62	36,7	37,5

A tabela 3 mostra ainda os consumos de H<sub>2</sub> por quimissorção antes e após a oxidação pelo N<sub>2</sub>O. No catalisador bimetálico (F5), o processo de oxidação não provocou alteração significativa nas partículas. Já o catalisador (F6) parece que sofreu uma redispersão ou redistribuição do ródio no bimetálico durante o processo de oxidação, tal como sugerem Burton e colaboradores (19),

pois há um aumento no consumo de H<sub>2</sub> da ordem de 22% após oxidação pelo N<sub>2</sub>O em relação ao catalisador virgem.

### 3.3- Método da decomposição do N<sub>2</sub>O

Seguiu-se a metodologia de Bond (8), e Cesar (17), para os catalisadores monometálicos de Rh e Cu e para os bimetálicos. Inicialmente procurou-se estabelecer as condições de oxidação pelo N<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas e tempos de contato nos monometálicos, seguido de um TPR para verificar se a oxidação foi superficial na monocamada ou se houve oxidação mássica.

#### Catalisador de Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( F2 ).

Diferentemente dos catalisadores mássicos ou com altos teores de cobre (17), os catalisadores de baixa concentração, mostraram que o efeito da temperatura de oxidação, e o tempo de exposição no método frontal são importantes. A temperatura de redução foi de 350°C e as oxidações pelo N<sub>2</sub>O variaram entre 60 e 100°C. Além disso, o tempo de exposição do N<sub>2</sub>O foi escolhido de 60 e 1200 min. Os resultados (não mostrados aqui), indicaram que após a redução a 350°C, um tempo de 60 minutos foi insuficiente para oxidar a superfície de cobre. Porém após 1200 min forma-se uma monocamada. O efeito da temperatura foi bastante significativo.

A tabela 4 mostra os resultados referentes ao catalisador  $0,53\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e os perfis de TPR mostrados na figura 2, indicam a evolução do catalisador oxidado a várias temperaturas.

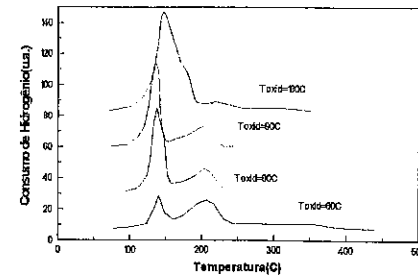


Figura 2 - TPR de (F2) após oxidação do  $\text{N}_2\text{O}$  por 20 horas à diferentes temperaturas 1º pico:  $\text{Cu}^{+1}$  e 2º pico:  $\text{Cu}^{+2}$

Os perfis da figura 2 mostram que para um aumento da temperatura de oxidação, há uma redução gradativa das espécies  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Cu}^{+1}$ . Na faixa de temperatura de oxidação entre  $80^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$  o consumo de hidrogênio para a redução do  $\text{Cu}^{+1}$  (1º pico) não sofre alteração significativa, indicando a formação da monocamada. Nesta faixa de temperatura tem-se também a menor variação percentual de área, que para maiores temperaturas aumenta drasticamente, indicando a oxidação de subcamadas. A temperatura de  $90^\circ\text{C}$  é portanto, a temperatura limite para a formação da monocamada. Embora entre  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$  o consumo global de hidrogênio seja praticamente o mesmo, não temos ainda a monocamada completa.

Tabela 4-Resultados de TPR do catalisador (F2) após oxidação pelo  $\text{N}_2\text{O}$ . Massa=1,6g

Toxid (°C)	Ion	consumo $\mu\text{moles de H}_2/\text{gcat}$	$\mu\text{moles Cu}$	$\mu\text{moles de H}_2 \text{ tota/gcat}$	Area Cu $\text{m}^2/\text{gCu}$ **	Area Cu $\text{m}^2/\text{gCu}$ ***	variação de área(%) ***
60	Cu +1	18.1	36.3	58,1	595	186	54
	Cu +2	40.0	40.0				
80	Cu +1	39.4	78.8	57,3	587	404	4
	Cu +2	17.9	17.9				
90	Cu +1	37.7	75.4	65,3	669	386	49
	Cu +2	27.6	27.6				
180	Cu +1	74.6	149	84,3	863	763	
	Cu +2	9.7	9.7				

(\*\*)considerando o consumo global de hidrogênio e (\*\*\*)considerando o consumo de hidrogênio referente apenas ao  $\text{Cu}^{+1}$

### Catalisador $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabela 5 -  $\mu\text{moles de Rh}/\text{mgRh}$  após quimissorção a  $25^\circ\text{C}$  e oxidação pelo  $\text{N}_2\text{O}$  por 20h

catalisador	Temp (°C)	$\mu\text{molH}_2/\text{gcat}$	$\mu\text{molRh}/\text{mgRh}$	$\mu\text{molRh}/\text{mgRh}$
			Frontal	após $\text{N}_2\text{O}$
F1	25	70.1	8.5	9.7
F3	25	130.0	7.5	8.35
F1	90	-	-	10.5
F3	90	-	-	6,97

Os resultados da tabela 5 indicam boa concordância dos resultados por quimissorção frontal após oxidação pelo  $\text{N}_2\text{O}$ , tanto a  $25^\circ\text{C}$  como a  $90^\circ\text{C}$ , mostrando que o método é bastante confiável. A diminuição da quimissorção no catalisador com 1% de ródio a  $90^\circ\text{C}$  sugere estar ocorrendo sinterização das partículas.

### Catalisadores Bimetálicos

A figura 3 mostra a evolução do perfil de redução efetuado, após a oxidação pelo  $\text{N}_2\text{O}$ , com o aumento da temperatura de oxidação. O catalisador (F4), apresenta duas regiões de redução, após oxidação a  $25^\circ\text{C}$ : o pico a temperaturas mais baixas (máximo a  $91^\circ\text{C}$ ) indica a redução das partículas bimetálicas e de partículas isoladas de ródio; o segundo pico (máximo a  $239^\circ\text{C}$ ) é a redução de espécies isoladas de  $\text{Cu}^{+2}$ . A presença de um único pico após oxidações feitas a  $90^\circ\text{C}$  (cat F4 e F6) indica a formação completa da monocamada bimetálica. No catalisador F5, há um deslocamento para menores temperaturas quando se aumenta a temperatura de oxidação de  $\text{N}_2\text{O}$ . Os consumos de hidrogênio são mostrados na tabela 6. Observa-se que com o aumento da temperatura de oxidação, alteram-se os perfis de redução, mas não os consumos globais de  $\text{H}_2$ . Comparando porém, com a tabela 3, nota-se um fator superior ao da titulação estequiométrica de  $\text{H}_2\text{-O}_2$ . Logo, admitindo-se que a quimissorção de  $\text{H}_2$  (tabela 3) se dá preferencialmente sobre ródio, e que a monocamada já foi atingida, este excesso de consumo de  $\text{H}_2$  corresponde aos sítios de cobre no bimetálico e partículas de cobre isoladas. Consequentemente, pode-se determinar todos os sítios superficiais dos catalisadores bimetálicos contendo cobre. Por outro lado, a área metálica total do bimetálico não pode ser determinada desconhecendo-se a estequiometria global. Contudo, conhecendo-se os sítios metálicos totais, é possível calcular a taxa de reação por sítio ativo do catalisador, ou seja, o TOF, que é a medida da atividade real do catalisador.

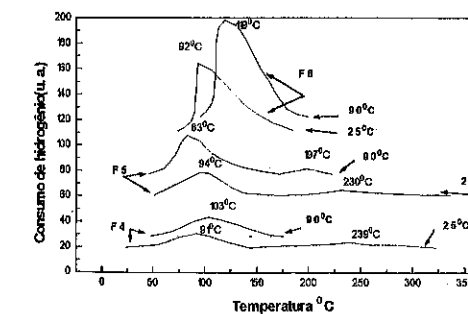


Figura 3 - TPR dos catalisadores bimetálicos após oxidação pelo  $\text{N}_2\text{O}$

Tabela 6 - Consumo de hidrogênio obtido no TPR após  $\text{N}_2\text{O}$

catalisador	M(g)	$\mu\text{molH}_2/\text{gcat}$ após oxid.a $25^\circ\text{C}$	$\mu\text{molH}_2/\text{gcat}$ após oxid.a $90^\circ\text{C}$
F4	0.7	59	62.6
F5	1.0	80.2	83.3
F6	1.0	91	116

## 4- CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida mostrou-se eficaz na determinação das condições de formação da monocamada, confirmando que o tempo e a temperatura de exposição ao  $N_2O$  são condições preponderantes.

1- Foi necessário um tempo de 20 horas de exposição ao  $N_2O$  para a formação da monocamada nos catalisadores de baixos teores metálicos

2- No catalisador  $Cu/Al_2O_3$  a monocamada é formada entre temperaturas de oxidação de  $80^\circ C$  e  $90^\circ C$ . Durante a formação da monocamada ocorre redução de  $Cu^{+1}$  a  $Cu^{+2}$

3- No catalisador bimetálico a monocamada completa-se a  $90^\circ C$ . O método possibilita determinar a superfície ativa do bimetálico, indicando não só a superfície exposta do ródio, bem como a do cobre mais o bimetal.

## 5- BIBLIOGRAFIA

- 1-WHITE, T. E. JR., Cat. Rev. 8, 117, (1973)
- 2-SINFELT, J.H.J. Phys. Chem., 69, 95 (1965)
- 3-ALLEN, J. A. et alii, Discuss. Faraday Soc. 8, 1985 (1950)
- 4-PARRIS, G.E., KLIER, K. J. Cat. 97, 374, (1986)
- 5-DELL, R. M. et alii, Trans. Faraday Soc. 49, 195, (1953)
- 6-SHOLTEN, J.J.F.; KOVALINKA, J.A., Trans. Faraday Soc., 65, 2456, (1969)
- 7-GIAMELLO, E., et alii, J. Cat., 87, 443 (1984)
- 8-BOND, G.; NAMUO, S.J. Cat., 118, 507 (1989)
- 9-VAN DER GRIFT, C. J. C., et alii, J. Cat., 131, 178, (1991)
- 10-CIAPETTA, F. G., et alii, Cat. Rev. Sci. Eng., 5, 67, (1971)
- 11-CARTER, J. L., et alii, Appl. Cat., 3, 327, (1982)
- 12-SILFELT, J. J., et alii, J. Cat., 24, 283, (1972)
- 13-CLARKE, J. K. A., Chem. Rev. 75-3, 291, (1975)
- 14-NORONHA, F. B.; SCHMAL, M., Appl. Cat., 78, 125, (1991)
- 15-VANNICE, M. A., et alii, Appl. Cat., 69, 269, (1991)
- 16-VANNICE, M. A., et alii, Appl. Cat., 69, 395, (1991)
- 17-CESAR, D. V., et alii, 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Eng. Quím., São Paulo, (1994)
- 18-MONTEIRO, R. S., Tese de M.Sc., PEQ/UFRJ, Rio de Janeiro, (1993)
- 19-BURTON, J.J., et alii, J. Cat. 37, 106-113, (1975)
- 20-SEPÚLVEDA, A. Surf. & Interf. Anal., 20, 1067-1074, (1993)

INTERAÇÃO METAL-SUPORTE EM CATALISADORES  $Ir/Al_2O_3$ 

· David dos S. Cunha<sup>1</sup>  
· Gilberto M. da Cruz<sup>2</sup>

## RESUMO

Catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  (1 a 30% Ir) e  $Ir/SiO_2$  (1 a 30% Ir) foram preparados com diferentes tamanhos de partículas, sendo investigada a interação irídio-alumina através da reação de hidrogenação do benzeno. Os catalisadores foram caracterizados por: adsorção de  $H_2$ , titulação  $H_2-O_2$ , difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados mostraram que a reação de hidrogenação do benzeno em catalisadores  $Ir/SiO_2$  ( $1 < d_p < 6,0nm$ ) e  $Ir/Al_2O_3$  ( $1,6 < d_p < 4,0nm$ ) comporta-se como uma reação insensível à estrutura. Resultados anômalos para  $Ir/Al_2O_3$  com  $d_p \leq 1,6nm$  foram atribuídos à interação do metal com o suporte.

## ABSTRACT

$Ir/Al_2O_3$  (1,0 - 30,0% Ir) and  $Ir/SiO_2$  (1,0 - 30,0% Ir) catalysts with different mean particle diameters were prepared. Metal-alumina interaction through benzene hydrogenation reaction was investigated. The characterization was achieved by transmission electron microscopy, electron diffraction,  $H_2$  adsorption and  $H_2-O_2$  titration. For  $Ir/SiO_2$  ( $1 < d_p < 6,0nm$ ) and  $Ir/Al_2O_3$  ( $1,6 < d_p < 4,0nm$ ) catalysts, the results confirm that benzene hydrogenation is a structure-insensitive reaction. However, anomalous results to  $Ir/Al_2O_3$  ( $d_p \leq 1,6nm$ ) were imputed to metal-support interaction.

## 1. INTRODUÇÃO

A hidrogenação do benzeno sobre catalisadores de metais do grupo VIII suportados, constitui uma reação insensível à estrutura<sup>(1)</sup>. A velocidade de rotação permanece constante quaisquer que sejam a preparação do catalisador e a estrutura e diâmetro das partículas metálicas. A ausência de todos os efeitos inerentes à estrutura e textura do catalisador pode ser verificada através da variação do tamanho das partículas numa faixa crítica (1 - 5nm), pela troca de suporte, ou comparando-se os resultados de velocidade de rotação obtidos com o metal suportado e o seu monocristal.

Basset et alii<sup>(2)</sup> com catalisadores  $Pt/Al_2O_3$  ( $1,5 < d_p < 8,4nm$ ), Barbier e Marecot<sup>(3)</sup>, com catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  ( $1,3 < d_p < 11,2nm$ ) e Cruz<sup>(4)</sup>, com catalisadores de  $Rh/SiO_2$  e  $Rh/Al_2O_3$  ( $1,5 < d_p < 3,0nm$ ), utilizando a reação de hidrogenação de benzeno, verificaram que a velocidade de rotação de  $0,22 \pm 0,02s^{-1}$  a 323K ( $p_{H_2} = 93,8kPa$ ), correspondia ao conceito de reação insensível à estrutura. Este resultado foi também observado por Fuentes e Figueras (5) ( $Rh/Al_2O_3$ ), Graydon e Langan<sup>(6)</sup>

<sup>1</sup> Mestre de Ciências, Pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE-SP, aluno de doutorado - FAENQUIL-SP

<sup>2</sup> Docteur Ingénieur, Prof. da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL-SP.

(Rh/SiO<sub>2</sub>) e Gálcia et alii<sup>(7)</sup> (Rh/MgO), mas os seus catalisadores ultradispersos ( $d_p < 1,0\text{nm}$ ) apresentaram velocidades de rotação muito baixas (próximas de zero). Gálcia et alii<sup>(7)</sup> atribuíram este comportamento anômalo à interação metal-suporte, com as partículas metálicas apresentando um caráter eletrodeficiente.

Com o emprego da técnica EXAFS, Hamada et alii<sup>(8)</sup> observaram a existência de um caráter eletrodeficiente nas partículas de Ir ( $d_p < 1\text{nm}$ ) suportadas sobre SiO<sub>2</sub>, enquanto que Kampers e Koningsberger<sup>(9)</sup> concluíram que a morfologia da partícula de Ir ( $d_p < 1\text{nm}$ ), em catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muda da forma semiesfera para jangada, quando retira-se o hidrogênio quimissorvido através de vácuo secundário a 673K. Mais recentemente, Koningsberger et alii<sup>(10)</sup> sugeriram que os átomos de metal na interface metal-suporte ( $d_p < 1\text{nm}$ ) apresentam uma leve polarização positiva e ligam-se ao oxigênio do suporte com uma distância característica (0,22nm).

Boudart et alii<sup>(11)</sup>, utilizando a técnica de RMN de Xe em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_p = 1,6\text{nm}$ ), Pt/SiO<sub>2</sub> ( $d_p = 3,1\text{nm}$ ) e Pt/NaY ( $d_p = 1,5\text{nm}$ ) propuseram que a forma das partículas de Pt em catalisadores de Pt/SiO<sub>2</sub> e Pt/NaY é aproximadamente esférica e a interface entre o metal e o suporte é mínima, enquanto que para o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as partículas apresentam crescimento epitaxial e encontram-se na forma de jangada sob vácuo, devido a elevada energia interfacial. Nesta forma, o Xe interage com os átomos superficiais de Pt, mas sofre perturbações ocasionadas pela fraca ligação entre o átomo de Pt e o oxigênio da alumina.

Cunha e Cruz<sup>(12)</sup>, atribuíram ao comportamento anômalo da velocidade de rotação, apresentada pela hidrogenação do benzeno sobre Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de forma genérica a uma interação metal-suporte.

O objetivo deste trabalho é mostrar, através da reação de hidrogenação do benzeno sobre Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub>, que a interação irídio-alumina faz-se sentir até o limite de 1,6 nm, possuindo no entanto mais de um caráter.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Preparação dos catalisadores

O método de impregnação incipiente foi empregado de duas maneiras para preparar os catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub>: i - apenas uma impregnação para teores metálicos entre 1 e 14,0%; e ii - duas ou três impregnações para teores metálicos entre 20 e 30%. Como precursor do metal, foram empregadas três soluções do H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, com acidez livre de 0,01; 0,6 e 1,0N de HCl. Após cada impregnação, os materiais foram secados sob vácuo primário a 298K por 2 horas e depois em estufa a 423K por 18 horas, seguindo-se redução direta sob fluxo de H<sub>2</sub> a 673K por 4 horas (séries: 71, AR e SR) ou calcinação sob fluxo de O<sub>2</sub> a 673K por 2 horas e depois redução a 673K por 4 horas sob fluxo de H<sub>2</sub> (série: AC<sub>1</sub>), ou calcinação sob fluxo de O<sub>2</sub> a 773K por 1 hora e redução a 773K por 8 horas sob fluxo de H<sub>2</sub> (série: AC<sub>2</sub>). Foram utilizadas duas aluminas diferentes ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), previamente ativadas: Al-111-71

(Sg=260m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e Vp=0,9.ml.g<sup>-1</sup>) e A-201 (Sg=224m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e Vp=0,5ml.g<sup>-1</sup>), ambas fornecidas pela Rocco do Brasil e sílica aerosil 200 (Sg=200m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e não porosa), da Degussa.

Os catalisadores suportados sobre sílica e aqueles suportados sobre alumina, que foram previamente calcinados antes de serem reduzidos, são apresentados na tabela 1. Os demais, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> simplesmente reduzidos constam de trabalho anterior<sup>(12)</sup>.

### 2.2 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por: adsorção de H<sub>2</sub> a 293K, titulação H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> a 293K, microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução e difração de elétrons.

As adsorções químicas foram efetuadas em um aparelho volumétrico clássico, após o seguinte tratamento: H<sub>2</sub> (60ml.min<sup>-1</sup>) a 773K por 1 hora; He (60ml.min<sup>-1</sup>) a 773K por 1 hora e vácuo secundário (0,13 x 10<sup>-2</sup> Pa) por 1/2 hora a temperatura ambiente (293K).

A caracterização por difração de elétrons e por microscopia eletrônica de transmissão foi efetuada em um aparelho marca JEOL, modelo JEM 120, pertencente à Universidade de Paris VI. Os aumentos foram de 330.000 e 470.000 vezes e as fotos foram ampliadas quatro vezes.

Os diâmetros de partículas dos catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calculados considerando-se as mesmas com a forma cúbica e não esférica, devido à existência do fenômeno de epitaxia, evidenciado pela técnica de difração de elétrons.

### 2.3 - Teste Catalítico

Os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno (em fase gasosa) à pressão atmosférica, utilizando-se um microreator dinâmico diferencial. As amostras foram ativadas, antes de cada teste, da seguinte maneira: He a 298K por 15 minutos; H<sub>2</sub> (60ml.min<sup>-1</sup>) a 673K por 1 hora e depois resfriadas sob fluxo de uma mistura de H<sub>2</sub> e He. A pressão do benzeno foi mantida em 5,17kPa e a de hidrogênio em 16,6kPa, utilizando-se o He como gás de arraste. A reação foi efetuada a 333K e a vazão total foi de 52ml.min<sup>-1</sup>. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa. As conversões iniciais ficaram abaixo de 10%, exceto para os catalisadores com altos teores de Ir, para os quais as conversões não ultrapassaram 20%. Ocorreu desativação com todos os catalisadores e as velocidades iniciais foram determinadas, após 2 horas de reação considerando-se que a reação de desativação é de 2ª ordem. A energia de ativação foi determinada na faixa de temperatura entre 303 e 343K.

## 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A tabela 1 resume os principais resultados obtidos por adsorção de H<sub>2</sub> a 293K, titulação H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> a 293K e microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 1- Resultados das caracterizações dos catalisadores.

Série	Catalisador	Suporte	%Ir	n° de impreg.	(a) $d_{p(MET)}$	(b) $d_{p(QH)}$	(c) F.E.(%) QH	(d) $SM_{(m^{-2} \cdot g^{-1} \text{ cat})}$	(e) TO/QH	(f) TH/QH	(g) TH/TO
AC <sub>1</sub>	01/AC <sub>1</sub>	A-201	1,0	1	0,7	0,9	100,0	2,4	1,6	2,9	1,8
	04/AC <sub>1</sub>	A-201	4,0	1	-	0,9	100,0	9,6	1,5	3,0	1,9
AC <sub>2</sub>	01/AC <sub>2</sub>	A-201	1,0	1	-	0,9	100,0	2,4	-	-	-
	04/AC <sub>2</sub>	A-201	4,0	1	0,9	0,9	97,0	9,4	1,4	2,8	1,9
	30/AC <sub>2</sub>	A-201	30,0	3	4,5	3,9	23,2	16,7	1,4	-	-
SR	01/SR	SiO <sub>2</sub>	1,0	1	-	1,4	78,0	1,9	1,5	3,0	2,0
	04/SR	SiO <sub>2</sub>	4,0	1	-	2,4	47,7	4,6	1,5	3,0	2,0
	30/SR	SiO <sub>2</sub>	30,0	3	-	6,7	15,4	12,0	1,6	3,1	1,9

a)  $d_{MET}$  = diâmetro médio de partículas; determinado por microscopia eletrônica ( $d_p = \sum n_i d_i / \sum n_i$ ); b)  $d_{QH}$  = diâmetro médio de partículas ( $d = 92/F.E.(%)$ ), para os catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(1)</sup>, determinado por adsorção de H<sub>2</sub>; c) F.E.(%) = fração exposta da fase metálica em porcentagem, determinada por adsorção de H<sub>2</sub>; d)  $S_M$  = área metálica específica, determinada por adsorção de H<sub>2</sub>; e) TO/QH = razão entre a quantidade de O<sub>2</sub> consumida na titulação do H<sub>2</sub> e a quantidade de H<sub>2</sub> quimissorvida; f) TH/QH = razão entre a quantidade de H<sub>2</sub> consumida na titulação do O<sub>2</sub> pela quantidade de H<sub>2</sub> quimissorvida, e g) TH/TO = razão entre a quantidade consumida de H<sub>2</sub> e a quantidade consumida de O<sub>2</sub>.

Como pode ser visto na tabela 1, as razões experimentais obtidas de TO/QH; TH/QH e TH/TO estão de acordo com as da literatura (TO/QH=1,5; TH/QH=3,0 e TH/TO=2,0) (13). Com isto, pode-se assumir, então, que a estequiometria de adsorção é de um átomo de hidrogênio e de um átomo de oxigênio por átomo de irídio na superfície. ( $H/Ir_s = O/Ir_s = 1$ ).

O diâmetro médio de partículas de Ir foi determinado por duas diferentes técnicas, adsorção de H<sub>2</sub> e microscopia eletrônica de transmissão, tendo ocorrido uma boa concordância dos resultados. Os valores do diâmetro médio de partículas, determinados por MET foram obtidos de materiais monodispersos, o que assegura uma boa precisão dos valores de  $d_{MET}$ . A exceção foi o catalisador 30/AC<sub>2</sub> que apresentou uma distribuição muito larga das partículas ( $2,0 < d_p < 18nm$ ) o que ocasionou uma significativa diferença nos  $d_{QH}$  e  $d_{MET}$ . Ainda foi observado por MET, que as partículas de Ir em catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados com uma impregnação e com %Ir < 14% encontram-se na forma circular e o aumento do teor metálico (%Ir > 20) e do número de impregnações (2 ou 3), ocasionaram o aparecimento de partículas na forma hexagonal.

Para os catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi observado por difração de elétrons, um crescimento epitaxial, qualquer que tenha sido o teor metálico empregado.

A tabela 2 mostra os resultados obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 333K em presença de catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub>.

Os valores das velocidades de rotação apresentados na tabela 2 foram obtidos em ausência de difusão externa ou interna e os mesmos apresentaram-se reprodutíveis.

A ausência de efeito de difusão externa foi verificada dobrando-se a massa e a vazão, não tendo ocorrido qualquer modificação dos dados mostrados na tabela 2. Para os catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o critério de Koros-Novak<sup>(1)</sup> confirma a ausência de efeitos de difusão interna.

A energia de ativação da reação de hidrogenação do benzeno mostrou um valor de  $44,8 \pm 0,40$  kJ.mol<sup>-1</sup> para os diferentes catalisadores. Tal valor está de acordo com o da literatura (40-50 kJ.mol<sup>-1</sup>)<sup>(14)</sup>. Esta concordância evidencia a ausência de efeito de difusão interna.

Tabela 2 - Velocidades de rotação ( $V_{(r^{-1})}$ ) obtidas com catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação do benzeno a 333K.

Catalisadores	%Ir	número de impregnações	$d_{p(QH)}$	F.E.(%) QH	$V_{(r^{-1})}$
01/AC <sub>1</sub>	1,0	1	0,9	100,0	0,008
01/AC <sub>2</sub>	1,0	1	0,9	100,0	0,009
04/AC <sub>1</sub>	4,0	1	0,9	100,0	0,020
04/AC <sub>2</sub>	4,0	1	0,9	97,0	0,018
04/AR	4,0	1	1,1	84,8	0,044
16/71	4,4	1	1,6	59,5	0,051
07/71	4,8	1	1,3	72,1	0,045
10/AR	10,0	1	1,1	83,6	0,045
08/71	13,6	1	1,6	55,8	0,048
09/71	21,0	2	1,8	50,7	0,100
18/71	21,0	2	1,9	48,6	0,093
10/71	27,3	3	2,0	46,4	0,091
19/71	29,5	3	1,9	47,8	0,107
30/AR	30,0	3	2,4	38,6	0,107
30/AC <sub>2</sub>	30,0	3	3,9	23,7	0,124
01/SR	1,0	1	1,4	78,0	0,098
04/SR	4,0	1	2,4	47,7	0,095
30/SR	30,0	3	6,7	15,4	0,112

#### 4 - DISCUSSÃO

A figura 2 mostra o comportamento da velocidade de rotação na reação de hidrogenação do benzeno a 333K, em função da fração exposta do irídio.

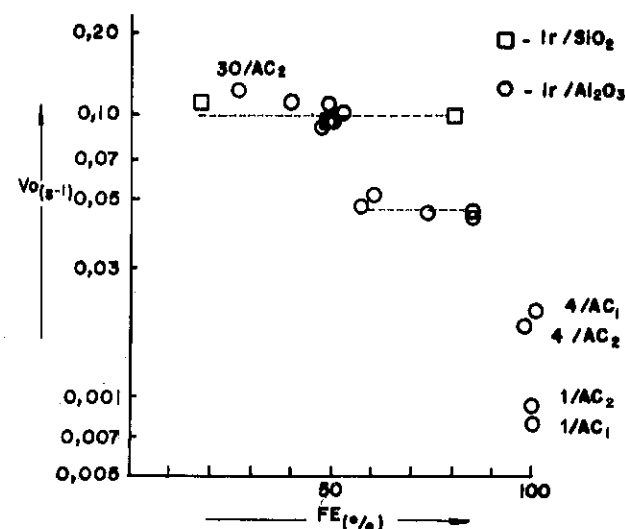


Figura 2 - Velocidades de rotação versus fração exposta do irídio.

Três diferentes grupos de resultados podem ser observados na figura 2.

- Para  $F.E.(\%) < 50\%$ , no caso de  $Ir/Al_2O_3$ , e para qualquer valor de  $F.E.(\%)$ , no caso de  $Ir/SiO_2$ , o resultado de velocidade de rotação de  $\sim 0,1s^{-1}$ , para todos os materiais deste 1º grupo, é compatível com os valores citados na literatura e evidencia a insensibilidade da reação à estrutura do metal. É interessante observar que o diâmetro médio de partículas para os catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  deste grupo é superior a 1,6nm.
- Para  $F.E.(\%) = 100\%$ , no caso dos catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  submetidos a calcinação antes da redução final, os valores de velocidade de rotação são muito baixos, inferiores a  $0,02s^{-1}$ . É importante salientar que os diâmetros médios de partículas desses materiais são menores que 1nm. O comportamento anômalo da velocidade de rotação pode ser atribuído ao caráter eletrodeficiente das partículas metálicas (efeito Schawb do 2º tipo), conforme já foi demonstrado na literatura por método físico<sup>(10)</sup> e por teste reacional<sup>(7)</sup>, quando de diâmetro de partícula inferior a 1,0nm.
- Para  $50\% < F.E.(\%) < 100\%$ , um 3º grupo de catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  apresenta uma velocidade de rotação de  $\sim 0,05s^{-1}$ , intermediária às dos outros dois grupos. O fato da velocidade de rotação manter-se constante

em torno desse valor, mostra que a reação continua se comportando de forma insensível à estrutura, mas como justificar uma velocidade correspondente apenas à metade dos materiais do grupo 1?

Em trabalho anterior<sup>(12)</sup>, esta diferença de comportamento da velocidade de rotação, em função da fração exposta do metal, tinha sido atribuída à mudança da natureza dos sítios ativos com os aumentos do teor de irídio e do número de impregnações. Posteriormente, as medidas de energia de ativação feitas com todos os catalisadores conduziram a um único valor, o que evidenciou não existir mudança do tipo de sítios ativos para a hidrogenação do benzeno, sendo ele o mesmo para qualquer teor e qualquer tipo de preparação empregado.

Suspeitou-se que o fator responsável pelo comportamento anômalo dos catalisadores do 3º grupo fosse o mesmo daquele que afeta os materiais do 2º grupo, somente que com uma intensidade menor, dado o crescimento das partículas de irídio.

A existência do fenômeno de epitaxia apresentado pelos diferentes catalisadores é um indício claro de que a interação metal-suporte é forte<sup>(1)</sup>, reduzindo seus efeitos sobre os sítios ativos à medida que as partículas aumentam. Isto explicaria não apenas a atividade extremamente baixa dos materiais com  $d_p < 1,0$  nm, mas também o comportamento normal daqueles com  $d_p > 1,6$ nm, sendo os catalisadores do 3º grupo simplesmente intermediários.

Efetivamente, levando-se em consideração que os diâmetros médios de partículas dos catalisadores deste grupo é  $1,0 < d_p \leq 1,6$ nm, pode-se deduzir que tal interação seja ainda devida ao caráter eletrodeficiente das partículas metálicas, porém com uma intensidade mais atenuada, visto que tais diâmetros médios são superiores àqueles dos materiais do grupo 2.

Convém lembrar, conforme já mencionado na introdução, que Boudart et alii<sup>(11)</sup>, já haviam constatado fenômeno semelhante para essa faixa de diâmetros, imputando-o a uma interação metal-suporte.

#### 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho ficou evidenciada a existência de interação metal-suporte para os catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  com  $d_p \leq 1,6$ nm, sendo a mesma atribuída a um efeito Schawb do 2º tipo, mais intenso quando  $d_p < 1,0$  nm e atenuado quando  $1,0 < d_p \leq 1,6$ nm. A obtenção de um mesmo valor de energia de ativação para todos os catalisadores testados evidencia que o comportamento anômalo dos catalisadores  $Ir/Al_2O_3$  na reação de hidrogenação do benzeno não pode ser imputado a uma mudança do tipo de sítios ativos provocada pelo aumento do teor metálico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BOUDART, M. & DJEGA-MARIADASSOU, G. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions, N.J., Princeton, Univ. Press, (1982).
- (2) BASSET, J.M. et alii. A study of benzene hydrogenation and identification of the adsorbed species with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 37, 22-36 (1975).
- (3) BARBIER, J. & MARECOT, P. Comparative study of structure sensitive reactions on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nouveau Journal de Chemie*, 5, (7), 393 (1981).
- (4) CRUZ, G.M. Hydrogenation du cyclohexene sur des catalyseurs au rhodium totalement ou partiellement dectores cinetique, dismutation et desactivation. Thèse de Docteur-Ingenieur, Faculté des Science de Paris, 5 octobre (1983).
- (5) FUENTES, S. & FIGURAS, F. The influence of particle size on the catalytic properties of alumina-supported rhodium catalysts. *Journal of Catalysis*, 61, 443-453 (1980).
- (6) GRAYDON, W.F. & LANGAN, M.D., *Journal of Catalysis*, 69, 180-192 (1981).
- (7) GALICIA, E. et alii. High pressure benzene hydrogenation on small rhodium particles. In: *Catalysis* 1987. J.W. Ward, ed. Amsterdam, Elsevier, (1987) p. 11-19.
- (8) HAMADA, H. et alii. X-ray absorption spectroscopy of silica supported Ir-Ru bimetallic clusters. *Chemistry Letters*, 885-888, (1986).
- (9) KAMPERS, F.W.H. & KONINGSBERGER, D.C. EXAFS study of the influence of hydrogen desorption and oxigênio adsorption on the structural properties of small iridium particles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Faraday Discuss. Chem.*, 89, 137-141, (1990).
- (10) KONINGSBERGER, D.C. & GATES, B.C. Nature of the metal-support interface in supported metal catalysts: results from X-ray absorption spectroscopy. *Catalysis Letters*, 14, 271-277 (1992).
- (11) BOUDART, M. et alii. Chemisorption of H<sub>2</sub> on supported Pt clusters probed by <sup>129</sup>Xe N.M.R. *Catalysis Letters*, 17, 273-283, (1993).
- (12) CUNHA, D.S. & CRUZ, G.M. Identificação e quantificação dos sítios ativos na reação de hidrogenação do benzeno sobre Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: 7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Anais. IBP, 1993, p.334.
- (13) FRETU, R. et alii. Study of supported iridium catalysts by hydrogen-oxygen titrations. *Applied Catalysis*, 58, 175-188, (1990).
- (14) BOND, G.C. *Catalysis by metals*. London, Academic Press, (1962).

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

## Caracterização de Catalisadores Bimetálicos Pd-Co Suportados em óxido de nióbio.

- . Fábio Bellot Noronha<sup>1</sup>
- . Martin Schmal<sup>2</sup>
- . Pierre Delichère<sup>3</sup>
- . Michele Brun<sup>4</sup>
- . Bernard Moraweck<sup>5</sup>
- . Roger Frety<sup>6</sup>

## RESUMO

Os catalisadores bimetálicos Pd-Co suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram caracterizados através de XPS, TPR e magnetismo. As análises de XPS dos precursores calcinados identificaram a presença de duas espécies de cobalto: partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e espécies superficiais de Co<sup>2+</sup>. A técnica de TPR acoplada às medidas magnéticas revelou o forte efeito promocional do paládio na redução dos óxidos de cobalto até o estado metálico, sugerindo a formação de partículas bimetálicas.

## ABSTRACT

Niobia-supported Pd-Co catalysts were characterized by XPS, TPR and magnetic measurements. XPS analysis of calcined precursors identified the presence of two cobalt species: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles and cobalt surface phase. During reduction, TPR technique coupled to magnetic measurements revealed the promoting effect of palladium on cobalt oxide reduction, suggesting the bimetallic formation.

## 1- INTRODUÇÃO

Os catalisadores à base de cobalto são efetivos na síntese de hidrocarbonetos pesados a partir de CO e H<sub>2</sub> (1,2). A literatura tem mostrado que a hidrogenação catalítica do CO nestes catalisadores depende da extensão da redução (3). A redutibilidade do cobalto está intimamente relacionada a natureza do suporte (4). No estado oxidado, várias espécies de cobalto tem sido identificadas em função do suporte: (i) partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, facilmente reduzidas; (ii) espécies superficiais de Co<sup>2+</sup>, que são mais difíceis de reduzir ou não se reduzem (5). Além do suporte, a adição de um metal nobre a catalisadores de cobalto suportados também provoca mudanças no estado do cobalto (6,7). Geralmente tem sido proposto que a adição do metal nobre promove a redução do óxido de cobalto (7-9), podendo também se verificar a formação de uma liga (10,11).

Recentemente, tem se observado um maior interesse no estudo de catalisadores bimetálicos Pd-Co suportados (7,9,12). Entretanto, existem poucos estudos sobre sistemas bimetálicos em suportes capazes de

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador NUCAT-PEQ-COPPE/UFRJ

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, D.Sc., Professor Titular NUCAT-PEQ-COPPE/EQ-UFRJ

<sup>3</sup> Físico, D.Sc., Pesquisador IRC/CNRS

<sup>4</sup> Química, Técnica IRC/CNRS

<sup>5</sup> Físico, D.Sc., Pesquisador IRC/CNRS

<sup>6</sup> Químico, D.Sc., LACE/CNRS

promover o efeito de SMSI como o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (13,14). Isto pode ser em parte explicado pelas dificuldades encontradas na caracterização de catalisadores suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (15).

O objetivo deste trabalho é estudar as mudanças nas propriedades do cobalto em presença simultaneamente de um metal nobre (paládio) e de um suporte capaz de produzir o fenômeno de SMSI. Para se contornar as dificuldades apresentadas por este sistema foram empregadas técnicas como XPS e TPR acoplado a medidas magnéticas para se seguir as várias etapas da redução das partículas bimetalicas nos catalisadores Pd-Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Preparo do catalisador

O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (área específica : 50 m<sup>2</sup>/g) foi obtido a partir da calcinação do ácido níobico (CBMM, HY 340, AD 929) em mufla a 823K, por 2h. Os catalisadores foram preparados por impregnação (coimpregnação) do suporte com uma solução aquosa de nitrato de paládio e/ou de cobalto. Após a impregnação, procedeu-se a secagem em estufa a 393K, por 16h e a calcinação em mufla a 873K, por 2h. Foram preparados os seguintes catalisadores: Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,3% em peso de Pd), Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5% em peso de Co), Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2,1% em peso de Pd e 2,1% em peso de Co), Pd<sub>15</sub>Co<sub>85</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,6% em peso de Pd e 5% em peso de Co).

### XPS

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro VG ESCA III usando um anodo de Al como fonte de raios-X. A energia de ligação do nível Nb 3d de 206,7 eV do suporte foi tomada como referência. As composições superficiais foram calculadas a partir das áreas dos picos Co 2p<sub>3/2</sub>, Pd 3d<sub>5/2</sub>, Nb 3d, O 1s e C 1s, após correção pela seção de fotoionização e pelo livre caminho médio (15).

### TPR

As condições da análise e o equipamento de TPR foram descritas anteriormente (13). Após redução, os catalisadores eram purgados sob argônio a 423K. Os catalisadores eram reduzidos por uma mistura contendo 1,3% H<sub>2</sub> em argônio (vazão volumétrica: 30 cm<sup>3</sup>/min) durante o aquecimento a uma taxa de 10K/min até 1173K. Foi utilizada uma massa de catalisador de forma a garantir a presença de 0,01g de fase ativa.

### Medidas magnéticas

O equipamento e as condições de análise foram semelhantes àqueles descritos em (15). A célula de magnetismo foi acoplada a um aparelho de TPR equipado com um detector de condutividade térmica. Este dispositivo permitiu acompanhar as mudanças das propriedades magnéticas do cobalto durante o TPR. Os catalisadores eram reduzidos por uma mistura 1% H<sub>2</sub>/Ar. Em uma determinada temperatura, a redução era interrompida através do resfriamento da amostra e então, a magnetização era medida a 298K através do método de extração de Weiss (16). A magnetização na saturação permitiu calcular a quantidade de cobalto metálico e, conseqüentemente, o grau de redução da amostra (16).

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estado do precursor

#### XPS

Os resultados das análises de XPS são apresentados na tabela 1. Os catalisadores Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram valores da energia de ligação do nível Pd 3d<sub>5/2</sub> de 377,0 e 336,9 eV, respectivamente. De acordo com a literatura, estes resultados correspondem à presença de PdO (17).

Tabela 1- Resultados de XPS dos catalisadores suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, após calcinação.

Catalisador	Energia Ligação (eV)			Razão atômica			ΔE <sup>a</sup> (eV)
	Pd <sub>3d5/2</sub>	Co <sub>2p3/2</sub>	O <sub>1s</sub>	Pd/Nb	Co/Nb	Pd/Co	
Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	377,0	---	530,5	0,007	---	---	---
Pd <sub>35</sub> Co <sub>65</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	336,9	781,3	530,9	0,009	0,040	0,225	16,1
Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	---	780,2	530,5	---	0,140	---	15,2

$$^a \Delta(E_{Co2p1/2} - E_{Co2p3/2})$$

Os espectros de fotoemissão dos elétrons 2p do cobalto, dos catalisadores Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, são apresentados na figura 1. Pode-se observar que a energia de ligação do nível Co 2p, a forma da curva e a intensidade do pico satélite variam bastante entre estes catalisadores. A variação destas características do espectro tem sido normalmente utilizada na identificação das diferentes espécies de cobalto presentes nos catalisadores (4,5).

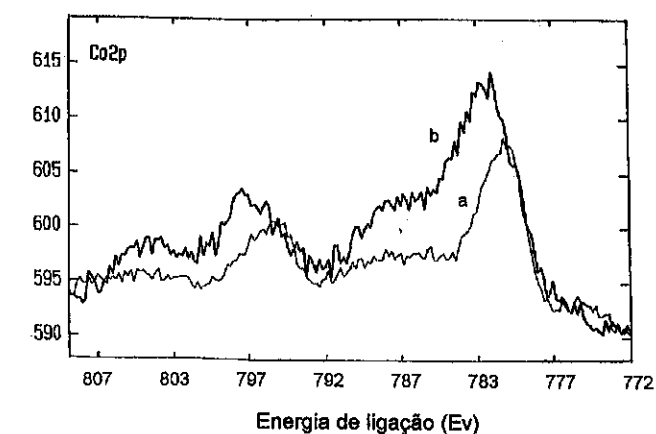


Figura 1- Espectro de XPS do nível Co 2p dos catalisadores (a) Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, calcinados.



Na literatura, os valores da energia de ligação do pico Co 2p<sub>3/2</sub> do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do CoO mássicos são 779,9 e 780,2 eV, respectivamente (15). Estes valores são muito próximos o que impede a distinção entre eles. Por outro lado, as intensidades do pico satélite associado ao pico Co 2p<sub>3/2</sub> são muito diferentes. Enquanto no Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o satélite está praticamente ausente, no CoO ele está bastante intenso. Além disso, a diferença em energia entre os níveis Co 2p<sub>1/2</sub> e Co 2p<sub>3/2</sub> é geralmente de 15,0 e 16,1 eV no Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e no CoO, respectivamente.

A análise de XPS tem permitido identificar três espécies de cobalto nos catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, espécies de Co superficial contendo íons Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> ocupando sítios octaédricos e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4,5). De acordo com Stranick et alii (18), as espécies de Co<sup>2+</sup> formam uma camada sobre o suporte. O aumento do teor de cobalto leva a formação de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O mesmo modelo foi proposto para catalisadores de cobalto suportado em titânio (19).

Em nosso catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as linhas Co 2p<sub>3/2</sub> e Co 2p<sub>1/2</sub> estão localizadas em torno de 780,2 e 795,4 eV ( $\Delta E_{Co2p1/2} - E_{Co2p3/2} = 15,2eV$ ). Além disso, o pico satélite em torno de 786 eV mostra intensidade fraca. Estes resultados sugerem que o catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é constituído, na superfície, principalmente de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Já o espectro de XPS do Co 2p do catalisador Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta o pico do nível Co 2p<sub>3/2</sub> a 781,3 eV, notando-se, também, a presença de um pico satélite intenso em torno de 786 eV. Neste caso, a diferença  $E_{Co2p1/2} - E_{Co2p3/2}$  está em torno de 16,1 eV (Tabela 1). A posição do pico Co 2p<sub>3/2</sub>, a presença de um satélite intenso e a diferença  $E_{Co2p1/2} - E_{Co2p3/2}$  são indicativos da existência de uma grande quantidade de espécies Co<sup>2+</sup> neste catalisador (4,5).

Uma análise quantitativa dos resultados, através da decomposição do pico do Co 2p<sub>3/2</sub> e seu satélite, permitiu determinar a proporção das partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e das espécies de Co<sup>2+</sup>. A decomposição foi feita através de um programa, utilizando curvas gaussianas / lorentzianas e assumindo que o fundo produzido pelo espalhamento inelástico dos elétrons seja não linear. Os resultados indicaram a presença de cerca de 77% do cobalto como partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Já o espectro de XPS do Co 2p<sub>3/2</sub> do catalisador Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, após decomposição, revelou a presença de 49% do cobalto como partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estes valores permitem confirmar a análise qualitativa realizada anteriormente.

Portanto, a análise XPS permitiu identificar a presença de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de espécies Co<sup>2+</sup> nos catalisadores suportados em óxido de nióbio. Em geral tem sido proposto que catalisadores com baixos teores de cobalto apresentam uma maior proporção de espécies de Co<sup>2+</sup>. O aumento da concentração do cobalto leva a uma formação de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (5,18). Este modelo estaria de acordo com os nossos resultados.

#### Redução do precursor

#### TPR

Os perfis de TPR dos catalisadores suportados em nióbio são apresentados na figura 2. O catalisador Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostra um grande consumo de hidrogênio à temperatura ambiente devido à redução do óxido de paládio, à adsorção e à absorção do hidrogênio no paládio reduzido (13,20). Observa-se, também, um pico de desorção, em torno de 341K, atribuído à desorção do hidrogênio fracamente adsorvido e à decomposição do hidreto de paládio (13,20). O consumo de H<sub>2</sub>, após estes fenômenos, corresponde à redução completa do PdO (Tabela 2). Nota-se, ainda, a presença de um consumo de H<sub>2</sub> acima de 473K. Este consumo de hidrogênio à temperatura alta, em

catalisadores metálicos sobre suportes redutíveis como o TiO<sub>2</sub> ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi também observado na literatura (Pd/TiO<sub>2</sub> (20), Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (13), Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (21)), sendo normalmente atribuído à redução parcial do suporte, primeira etapa de formação do SMSI.

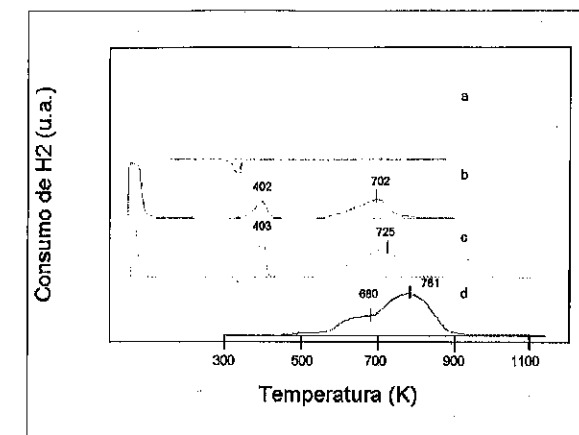
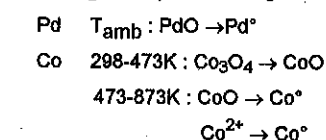


Figura 2- Perfis de TPR dos catalisadores suportados em óxido de nióbio obtidos em um equipamento com detector de condutividade térmica. (a) Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (c) Pd<sub>15</sub>Co<sub>85</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (d) Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabela 2- Consumo de hidrogênio experimental e teórico (mmoles H<sub>2</sub>/mg Metal)

Catalisador	Experimental			Teórico <sup>a</sup>	
	T <sub>amb</sub>	298-473K	473-873K	Pd	Co
Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,8	-1,4	1,4	9,4	---
Pd <sub>35</sub> Co <sub>65</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,4	2,0	6,5	4,7	11,4
Pd <sub>15</sub> Co <sub>85</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,1	4,8	12,8	2,3	17,2
Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	---	---	21,6	---	22,6

<sup>a</sup> O consumo teórico de H<sub>2</sub> corresponde as seguintes reações:



No caso do catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, não existe nenhuma redução à temperatura ambiente. O perfil de redução apresenta dois picos largos, a 680 e a 781K e um ombro em torno de 633K, o que está de acordo com os resultados da literatura (22). Recentemente, Soares et alii (23) estudaram a evolução das espécies de cobalto em catalisadores Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes teores de cobalto. Análises de TPR, DRX e DRS evidenciaram a presença de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e espécies superficiais de Co<sup>2+</sup>, provavelmente ligadas ao suporte. A razão entre as espécies Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sup>2+</sup>

aumentou com o aumento do teor de cobalto. Assim, o consumo de  $H_2$  a 633K seria atribuído à redução do  $Co_3O_4$  a  $CoO$ , enquanto que o pico de redução a 781K seria devido a redução de partículas de  $CoO$  (provenientes da redução do  $Co_3O_4$ ) e de espécies superficiais de  $Co^{2+}$  ligadas ao suporte.

Os perfis de redução dos catalisadores bimetalícos Pd-Co são bem diferentes dos perfis dos catalisadores monometalícos, o que sugere a existência de alguma interação entre os metais (24). Os catalisadores bimetalícos apresentam três picos de consumo de hidrogênio: um a temperatura ambiente e outros dois a 400 e 700K. Estes máximos encontram-se deslocados em direção a temperaturas mais baixas em relação ao perfil de TPR do catalisador  $Co/Nb_2O_5$ , indicando que o paládio catalisou a redução do óxido de cobalto. Segundo a literatura (7-9), a adição do paládio promove a redução do óxido de cobalto, através de um mecanismo de "spillover" do hidrogênio ativado no paládio reduzido, em direção ao óxido de cobalto. Estudos realizados em nosso grupo, sobre catalisadores bimetalícos Pd-Co suportados em grafite (15), também confirmaram um deslocamento dos picos de redução para mais baixas temperaturas. Neste caso, a formação das partículas bimetalícas resultou da existência de um grande contato entre as partículas dos óxidos dos dois metais e de uma movimentação das partículas durante a redução devido a gasificação do suporte. Posteriormente (15), análises de EXAFS e DRX *in situ* confirmaram a formação de uma solução sólida Pd-Co heterogênea, após redução a 873K.

Vários modelos podem ser encontrados na literatura para representar os catalisadores cobalto-metal sobre suportados em alumina (6,8,23).

A partir das análises de TPR dos catalisadores  $Co-Rh/Al_2O_3$ , van't Bilk e Prins (8) propuseram que a calcinação levava a formação de partículas de óxido de cobalto e de ródio, em íntimo contato. Durante a redução, ocorreria a formação de partículas bimetalícas  $Co-Rh$  com a superfície rica em cobalto e o interior rico em ródio.

Em catalisadores  $Pt-Co/Al_2O_3$ , Zsoldos e Guenzi (6) propuseram que o cobalto estava presente como partículas de  $Co_3O_4$  (facilmente reduzidas), como um espínio superficial ou como uma fase superficial contendo íons  $Co^{2+}$  e  $Co^{3+}$  em sítios octaédricos (não redutíveis ou dificilmente reduzidos, respectivamente). Em baixos teores de cobalto, partículas bimetalícas  $CoPt_3$  estavam presentes.

De acordo com Hoff (25), a adição de Pt, Pd, Ir e Ru promoveu não somente a redução de partículas de  $Co_3O_4$  mas também de espécies superficiais de cobalto. O efeito promocional do segundo metal na redução da camada superficial de  $Co^{2+}/Co^{3+}$  poderia ser explicado: (i) pela diluição da camada de óxido de cobalto pelo metal nobre ou (ii) pelo espalhamento do segundo metal sobre a camada de óxido de cobalto ou (iii) pela oxidação dos íons  $Co^{2+}$  a  $Co^{3+}$  em presença do metal nobre, durante a calcinação, como sugerido por Sass et alii (26). Isto reduziria a difusão dos íons  $Co^{2+}$  dentro da rede da alumina nos catalisadores promovidos.

Os resultados de XPS e de TPR obtidos para os catalisadores suportados em  $Nb_2O_5$  foram semelhantes aqueles verificados na literatura para catalisadores cobalto-metal sobre suportados em alumina. Logo, um modelo semelhante poderia ser proposto para os catalisadores  $Pd-Co/Nb_2O_5$ , onde a adição do paládio promoveria a redução das partículas de  $Co_3O_4$  e das espécies superficiais de cobalto. As medidas magnéticas acopladas ao TPR permitirão quantificar este efeito promocional.

#### Medidas magnéticas

Para o catalisador  $Pd/Nb_2O_5$ , as medidas magnéticas, após redução a 298, 473 e 873K mostraram somente um sinal diamagnético. Já no caso do catalisador  $Co/Nb_2O_5$ , após redução a 633K, não foi observada a presença de

cobalto metálico, em concordância com a transformação  $Co_3O_4$  a  $CoO$ , proposta pela análise de TPR. Após redução a 873K, praticamente todo o cobalto estava no estado metálico (Tabela 3).

Tabela 3- Percentagem de cobalto metálico obtida por magnetismo.

Catalisador	% de Co metálico		
	$T_{amb}$	298-473K	473-873K
$Pd/Nb_2O_5$	a	a	a
$Pd_{35}Co_{65}/Nb_2O_5$	4	12	105
$Pd_{15}Co_{85}/Nb_2O_5$	a	4	105
$Co/Nb_2O_5$	a	a	104

<sup>a</sup> Apresentou somente um sinal diamagnético.

No catalisador bimetalíco  $Pd_{35}Co_{65}/Nb_2O_5$ , após a redução à temperatura ambiente, as medidas magnéticas já revelaram a presença de 3% (em peso) de cobalto metálico, mostrando o forte efeito promotor do paládio na redução do óxido de cobalto. Isto confirma os resultados obtidos por TPR. Após redução a 473K, as medidas magnéticas indicaram que 12% (em peso) do cobalto estava no estado metálico (Tabela 3). Entretanto, o consumo de hidrogênio obtido pelo TPR (Tabela 2) foi maior do que a quantidade de cobalto metálico produzido, mostrando a existência, também, da transformação  $Co_3O_4$  em  $CoO$  neste pico. Finalmente, a redução a 873K mostrou uma redução completa do óxido de cobalto.

No caso do catalisador  $Pd_{15}Co_{85}/Nb_2O_5$ , as medidas magnéticas não sugerem a presença de cobalto metálico, após redução à temperatura ambiente. Mas o consumo de hidrogênio durante o TPR é superior àquele necessário para a redução do  $PdO$ , sugerindo a existência da transformação  $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ . Após redução a 473K, a quantidade de cobalto metálico formada (4% em peso) foi menor do que para o catalisador com menor teor de Co, o que também foi observado no catalisador suportado em grafite. Em outras palavras, o aumento do teor de cobalto diminuiu o efeito promotor do paládio. Entretanto, após redução a 873K, todo o cobalto foi reduzido a  $Co^0$ , como no catalisador  $Pd_{35}Co_{65}/Nb_2O_5$ .

Portanto, as medidas magnéticas realizadas após redução a diferentes temperaturas permitiram confirmar os resultados de TPR, sugerindo outra forte evidência da interação entre ambos os metais.

#### 4-CONCLUSÕES

Após a calcinação, a análise de XPS sugeriu a presença de 2 espécies de cobalto: partículas de  $Co_3O_4$  e uma camada superficial de  $Co^{2+}$ . Durante a redução, o paládio promoveu a redução dos óxidos de cobalto, confirmando a formação de uma partícula bimetalíca.

#### 5- AGRADECIMENTOS

Fábio Bellot Noronha agradece ao CNPq pelo apoio financeiro e ao IRC/CNRS pela utilização dos laboratórios.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1- Anderson, R.B., "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press Inc., Orlando, 1984.
- 2- Holmen, A., Jeus, K.J. e Kolboe, S., Eds., em "Natural Gas Conversion", *Stud.Surf.Sci.Catal.* **61**, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 3- Lee, J.H., Lee, D.K. e Ihm, S.K., *J.Catal.* **113**, 544 (1988).
- 4- Castner, D.G. e Santilli, D.S., em "Catalytic Materials: Relationship between structure and reactivity" (Whyte, T.E., Dalla Beta, R.A., Derouane, E.G. and Baker, R.T.K., Eds.), ACS Symposium Series, 248, p39 (1984).
- 5- Chin, R.L. e Hercules, D.M., *J.Phys.Chem.* **86**, 360 (1982).
- 6- Guzzi, L., Hoffer, T., Zoldos, Z., Zyade, S., Maire, G. e Garin, F., *J.Phys.Chem.* **95**, 802 (1991).
- 7- Kapoor, M.P., Lapidus, A.L. e Krylova, A.Y., Anais do 10<sup>o</sup> Cong. Int. em Catal. (Guzzi, L., Solymosi, F. e Tetenyi, P., Eds.), part C, p 2741, Budapest, Elsevier (1992).
- 8- van't Blik, H.F.L. e Prins, R., *J.Catal.* **97**, 188 (1986).
- 9- Idriss, H., Diagne, C., Hindermann, J.P., Kinnemann, A. and Barteau, M.A., Anais do 10<sup>o</sup> Cong. Int. em Catal. (Guzzi, L., Solymosi, F. e Tetenyi, P., Eds.), part C, p 2119, Budapest, Elsevier (1992).
- 10- Mallát, T., Szabó, S., Petró, J., Mendioroz, S. e Folgado, M.A., *Appl.Catal.* **53**, 29 (1989).
- 11- Dees, M.J. e Ponec, V., *J.Catal.* **119**, 376 (1989).
- 12- Sarkany, A., Hightower, J.W. and Guzzi, L., Anais do 13<sup>o</sup> North American Meeting of Catal.Soc., Pittsburg (1993).
- 13- Noronha, F.B., Primet, M., Frety, R. and Schmal, M., *Appl.Catal.* **78**, 125 (1991).
- 14- Noronha, F.B., Schmal, M., Moraweck, B. e Frety, R., Anais do First European Conference on Catalysis, vol.2, p 607, Montpellier, França (1993).
- 15- Noronha, F.B., Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 1994.
- 16- Dalmon, J.A., em "Les Techniques Physiques d'étude des Catalyseurs" (Imelik, B. and Vendrine, J.C., Eds.), p 791, Editions Technip, Paris (1988).
- 17- Otto, L., Haack, L.P. e de Vries, J.E., *Appl.Catal. B* **1**, 1 (1991).
- 18- Stranick, M.A., Houalla, M. e Hercules, D.M., *J.Catal.* **103**, 151 (1987).
- 19- Ho, S., Cruz, J.M., Houalla, M. e Hercules, D., *J.Catal.* **135**, 173 (1992).
- 20- Chang, T.C., Chen, J.J. e Yeh, C.T., *J.Catal.* **96**, 51 (1985).
- 21- Hu, Z., Kunimori, K. e Uchijima, T., *Appl.Catal.* **69**, 253 (1991).
- 22- Silva, R.R.M., Dalmon, J.A., Frety, R. e Schmal, M., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **89(1)**, 3975 (1993).
- 23- Soares, R.R., Noronha, F.B., Frety, R. e Schmal, M., Anais do 7<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado-RS, Brasil, 1993.
- 24- Anderson, J.R. e Pratt, K.C., "Introduction to characterization and testing of catalysts", Sydeni, Academic Press, 1985.
- 25- Hoff, A., Dr.Ing.Thesis, Norges Tekniske Hogskole (1993).
- 26- Sass, A.S., Shvets, V.A., Savel'eva, G.A., Kazanskii, V.B., *Kinet.Katal.* **26(5)**, 1149 (1985).

**CONVERSÃO DO 2-ETIL-2-HEXENAL SOBRE CATALISADORES Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

- Arthur Romualdo J. de Mattos Jr.<sup>1</sup>
- Sônia H. Probst<sup>2</sup>
- Júlio C. Afonso<sup>3</sup>
- Martin Schmal<sup>4</sup>

RESUMO: catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados por impregnação úmida numa faixa de concentração entre 4,4 e 20% em peso de níquel. Esses catalisadores foram empregados na reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida, em reator de leito de lama, à pressão atmosférica. Verificou-se que a atividade catalítica, a área metálica e a dispersão aumentavam com a concentração de níquel até 7,3%, decaindo para concentrações mais elevadas. O diâmetro do cristalito apresentava um comportamento inverso ao dos parâmetros anteriores. O aumento da cristalinidade do suporte favorecia a atividade catalítica, a seletividade a 2-etil-hexenal, a área metálica e dispersão das amostras. A reação mostrou-se insensível à estrutura do catalisador.

ABSTRACT: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by wet impregnation method and Ni content was comprised in the 4,4-20% wt range. These catalysts were tested in liquid-phase hydrogenation of 2-ethyl-2-hexenal in a slurry reactor at atmospheric pressure. Catalytic activity, metallic area and dispersion increased with nickel content up to 7,5% wt, after which a general decrease was observed. Crystallite diameter showed an inverse behavior. The increase of support cristalinity favored catalytic activity, selectivity to 2-ethyl-hexagonal, metallic area and dispersion of samples. The reaction under study showed to be structure-insensitive.

**1. INTRODUÇÃO**

A reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal é uma das etapas do processo de fabricação do octanol. Trata-se de uma reação em série paralela, onde o produto intermediário principal é o 2-etil-hexenal, como pode ser visto na figura 1.

1. M.Sc em Química, Instituto de Química/UFSC
2. Professor Adjunto, DQA/IQ/UFRJ
3. Professor Adjunto, Depto. Química/UFSC
4. Professor Titular, EQ e PEQ/COPPE/UFRJ

Este produto é importante tendo em vista o seu grande número de usos e aplicações industriais, tais como a preparação de espumas flexíveis e elásticos de poli(vinil-acetal) e a manufatura de anti-oxidantes para polímeros e óleos lubrificantes.

Os trabalhos desenvolvidos no estudo da reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida utilizaram catalisadores à base de Ni e Ni-Cr suportados em sílica (1-2).

O objetivo principal do presente trabalho foi o estudo detalhado da preparação de catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avaliando o efeito da concentração do metal e das características físico-químicas do suporte, visando estabelecer condições ideais para maximizar a seletividade e a atividade desses catalisadores em relação ao produto intermediário, o 2-etil-hexanal.

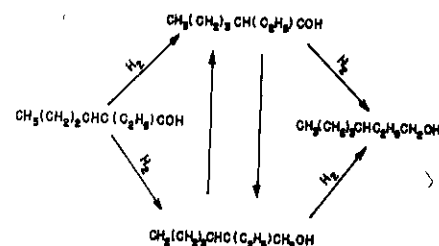


Figura 1: Esquema reacional de conversão do 2-etil-2-hexenal a 2-etil-1-hexanol, evidenciando seus intermediários reacionais: 2-etil-hexenal e 2-etil-2-hexen-1-ol sobre catalisadores Ni/alumina

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1) Catalisadores:** os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados pelo método da impregnação úmida (3), cobrindo uma faixa de concentração do metal entre 4,4 e 20% em peso. Utilizou-se 50 ml de uma solução de nitrato de níquel como precursor. O material impregnado foi calcinado em mufla a 300°C por 4 horas e depois a 500°C por 1 hora.

Os suportes (comerciais) utilizados tiveram a sua fase cristalina e o seu grau de cristalinidade determinados por difração de raios-X (difratômetro Jeol 6BX-8P).

O grau de redução dos catalisadores foi estimado utilizando uma aparelhagem tradicional de redução a temperatura programada (TPR). Utilizou-se uma mistura 1,75% H<sub>2</sub>

em argônio, uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25 até 900°C. Os catalisadores reduzidos tiveram a sua dispersão, área metálica e diâmetro médio de cristalito determinados pelo método de quimissorção dinâmico (4), sendo os ensaios efetuados na aparelhagem de TPR; as condições de ativação foram: temperatura de redução, 400°C, tempo, 20 horas e vazão de H<sub>2</sub>, 15 l/h.

**2.2) Testes Catalíticos:** a hidrogenação, em fase líquida, do 2-etil-2-hexenal foi efetuada em reator de leito de lama à pressão atmosférica. Foram empregadas as condições de Almeida (5) para a ativação e a reação: vazão de H<sub>2</sub>, 100 l/h; massa de catalisador, 2,24g; temperatura de reação, 130°C. A reação foi monitorada por análise cromatográfica em linha (Cromatógrafo Varian 2400D; coluna empacotada de Carbowax 20M de 4,5 m e diâmetro 1/8 de polegada - isoterma a 130°C). O estudo químico da reação foi realizado com o auxílio de um equipamento cromatógrafo a gas-espectrômetro de massas (GC-MS) Shimadzu 2000A, equipado com coluna capilar de OV 101 (50 m; 40-200°C - 6°C/min). Amostras foram coletadas de hora em hora da unidade de teste catalítico e dissolvidas em acetona para análise pela técnica acima.

## 3. RESULTADOS

**3.1) Caracterização dos Catalisadores:** os dados de caracterização por redução à temperatura programada (TPR) e por quimissorção dinâmica se encontram na Tabela 1. Cumpre mencionar que o catalisador NSA-5 foi preparado utilizando um suporte alumina (H2) de menor grau de cristalinidade segundo o critério de Chen e colaboradores (6).

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CATALISADORES Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POR TPR E QUIMISSORÇÃO DINÂMICA

CATALISADOR	Grau de Redução (α)	Área Metálica (m <sup>2</sup> /g Ni)	Dispersão (%)	Diâmetro dos Cristalitos (nm)
NSA-1 (H1 - 4,4% Ni)	88,2	46,75	7,00	14,46
NSA-2 (H1 - 9,0% Ni)	125,7	49,20	7,38	13,71
NSA-3 (H1 - 17,0% Ni)	132,0	44,73	6,67	15,17
NSA-5 (H2 - 8,4% Ni)	100,0	36,48	5,47	18,50
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni)	125,7	62,90	9,45	10,71
NSS (SiO <sub>2</sub> - 10,0% Ni; 1,5% Cr)	100,0	26,00	3,90	25,90

5 foi preparado utilizando um suporte alumina (H2) de menor grau de cristalinidade segundo o critério de Chen e colaboradores (6).

Pode-se verificar que nos catalisadores preparados com o suporte de maior grau de cristalinidade (H1), a área metálica e a dispersão alcançavam um valor máximo para o catalisador de concentração intermediária (7,3% Ni), decrescendo após esta concentração. Já o diâmetro médio do cristalito mostrou comportamento inverso ao observado acima.

### 3.2) Testes Catalíticos

A Tabela 2 mostra os valores da taxa inicial de reação ( $r$ ), calculadas em função do produto intermediário da reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal, o 2-etil-hexanal.

TABELA 2: TAXAS INICIAIS DE REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO 2-ETIL-2-HEXENAL

CATALISADOR	Temperatura de Reação (°C)	Taxa Inicial ( $r_{HAL}$ ) (g mol/g Ni. min x 10 <sup>2</sup> )
NSA-1 (H1 - 4,4% Ni)	130	1,11
NSA-2 (H1 - 9,0% Ni)	130	2,27
NSA-3 (H1 - 17,0% Ni)	130	2,35
NSA-5 (H2 - 8,4% Ni)	140	0,55
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni)	120	1,02
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni)	140	3,10
NSS (SiO <sub>2</sub> - 10,0% Ni; 1,5% Cr)	130	0,82

Pode-se verificar que a taxa inicial de reação atinge um valor máximo para o catalisador de concentração intermediária de Ni (7,3%), apresentando uma queda para concentrações mais altas. A seletividade em relação ao produto intermediário de interesse (2-etil-hexanal) diminui com o aumento da concentração do metal. Nas figuras 2 e 3, podemos observar as curvas de percentual molar do 2-etil-hexanal (HAL) versus tempo e a respectiva curva de seletividade versus grau de conversão.

A influência da natureza do suporte alumina sobre a formação do HAL pode ser vista nas figuras 4 e 5.

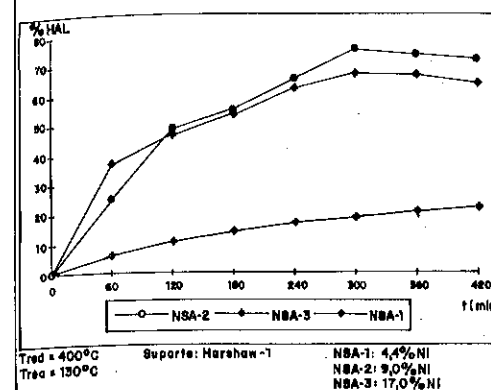


Figura 2: Influência do teor de Ni sobre a formação de 2-etil-hexanal (HAL) (130°C)

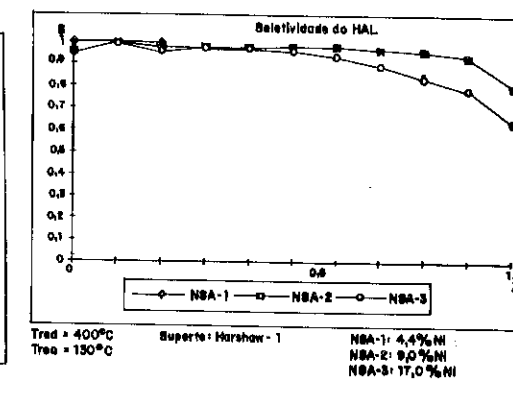


Figura 2: Influência da concentração de Ni sobre a seletividade a 2-etil-hexanal (HAL) (130°C)

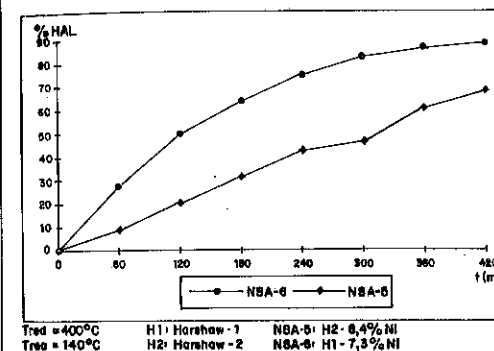


Figura 3: Influência da natureza do suporte sobre a formação de 2-etil-hexanal (HAL) (140°C)

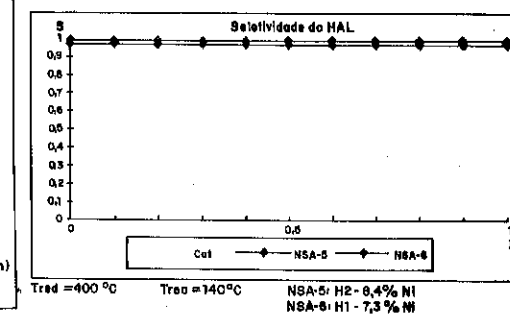


Figura 2: Influência da natureza do suporte sobre a seletividade a 2-etil-hexanal (HAL) (140°C)

Podemos verificar que os catalisadores preparados com o suporte de maior grau de cristalinidade apresentam uma atividade e seletividade em relação ao produto intermediário de interesse (HAL) superior à amostra preparada com o suporte de menor grau de cristalinidade.

A tabela 3 ilustra os dados de frequência de reação (TOF) versus o diâmetro médio de cristalitos.

TABELA 3: FREQUÊNCIA DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE CRISTALITO DOS CATALISADORES

CATALISADORES	Taxa Inicial de Reação (g mol/g Ni. min x 10 <sup>2</sup> )	Área Metálica (m <sup>2</sup> /g Ni)	Frequência de reação (s <sup>-1</sup> )	Diâmetro de Cristalito (nm)
NSA-1 (H1 - 4,4% Ni)	1,11	46,75	0,155	14,46
NSA-2 (H1 - 9,0% Ni)	2,27	49,17	0,300	13,71
NSA-3 (H1 - 17,0% Ni)	2,35	44,43	0,344	15,71
NSA-5 (H2 - 8,4% Ni)	0,55	36,48	0,100	18,50
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni)	1,02	62,90	0,100	10,71
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni)	3,10	62,90	0,321	10,71
NSS (SiO <sub>2</sub> - 10,0% Ni; 1,5% Cr)	0,82	26,00	0,200	25,90

Pode-se notar que o TOF não variou de maneira significativa ao longo dos catalisadores estudados.

### 3.3) Análise Química da Reação de Hidrogenação do 2-etil-2-hexenal

Foram identificados, afora o intermediário reacional de interesse (2-etil-hexenal) os seguintes subprodutos: 2-etil-3-hexenal (ou 2-butil-2-butenal), 5-metil-3-hexanol (ou 3-heptanol), ácido 2-etil-hexanóico, ácido 2-etil-2-hexenóico, o outro intermediário reacional de hidrogenação do reagente, 2-etil-2-hexen-1-ol (figura 1) e diversos produtos pesados em ínfima concentração.

## 4. DISCUSSÃO

**4.1) Caracterização dos catalisadores:** como vimos, a área metálica e a dispersão dos catalisadores (suportados na alumina H1, de maior cristalinidade) aumentam com a concentração de Ni até 7,3% em peso, decrescendo após. Estes dados mostram a importância da distribuição das espécies de Ni<sup>2+</sup> na superfície do catalisador: NiO (óxido de Ni), aluminato de níquel superficial e fases tipo espinélio. O catalisador de maior área metálica (ou de menor diâmetro médio de cristalito), antes da etapa de redução, apresenta pequena quantidade de NiO cristalino e um alto percentual de aluminato de níquel superficial; este tipo de comportamento já foi notado por Ziejnski (7).

O grau de redução dos catalisadores apresentou um valor igual ou superior a 100% nos catalisadores de teor acima de 4,4%. Este maior consumo de hidrogênio foi relacionado à ocorrência de spillover (migração de espécies de H da superfície metálica para o suporte). De fato, Gardes e colaboradores (8) relataram a ocorrência deste fenômeno em catalisadores Ni/alumina pela evidência direta da presença de hidrogênio (ativo na hidrogenação do etileno à temperatura ambiente) sobre o suporte puro posto previamente em contato com o catalisador de Ni/alumina.

**4.2) Atividade e Seletividade:** a atividade dos catalisadores medida pela taxa inicial de reação apresentou um comportamento semelhante ao da área metálica. O catalisador mais ativo (7,3% Ni) tinha a maior área metálica. A seletividade e a atividade em relação aos produtos de reação está relacionada com as características eletrônicas dos sítios (capacidade doadora-receptora de elétrons), de acordo com Souza-Aguiar e colaboradores (9).

Os catalisadores mais ativos e seletivos com respeito ao 2-etil-hexenal apresentaram uma preponderância de sítios com maior capacidade receptora, atingindo um máximo para o catalisador de 7,3% de Ni. Supõe-se que existe uma relação entre esses sítios e a espécie oxidada de Ni<sup>2+</sup> em sítios octaédricos superficiais.

O catalisador preparado com o suporte de maior grau de cristalinidade (H1) apresentou uma maior atividade e seletividade a 2-etil-hexenal. Supõe-se que o catalisador preparado com o suporte de menor grau de cristalinidade favorece a formação de fases tipo espinélio, o que também explicaria o baixo valor de área metálica, dispersão e atividade catalítica do catalisador preparado com esse suporte (H2 - 8,4% Ni). Este tipo de comportamento já foi relatado por Chen e colaboradores (6).

**4.3) Frequência de Reação:** verificamos que na faixa de diâmetro estudada, a frequência de reação não variava significativamente, sugerindo que a reação é insensível à estrutura do catalisador. Resultado semelhante foi encontrado por da Silva e colaboradores (10).

**4.4) Dados de Caracterização Química da Reação:** os subprodutos identificados pelo acoplamento CG-MS eram característicos de reações de isomerização da posição da dupla ligação da cadeia principal do reagente, oxidação dos aldeídos presentes na mistura reacional a ácido carboxílico e hidrogenólise dos álcoois formados acompanhada de isomerização da cadeia principal. A hidrogenação dos grupos funcionais da molécula reagente, na ordem inversa (formando o álcool insaturado 2-etil-2-hexen-1-ol) é uma rota paralela alternativa àquela principal onde é formado o 2-etil-hexenal (figura 1). Estes dados de caracterização

são concordantes com os verificados por da Silva e colaboradores (10) e Upadysheva e colaboradores (11).

### 5. CONCLUSÃO

Podemos concluir que os catalisadores mais seletivos e ativos em relação ao produto intermediário 2-etil-hexanal foram as de concentração de níquel intermediário (em torno de 7,3% p/p). Estes catalisadores apresentam as maiores áreas metálicas e dispersões, e menores diâmetros de cristálitos. As amostras preparadas com o suporte alumina de maior grau de cristalinidade, apresentaram maiores atividades e seletividades em relação ao produto intermediário. A reação de conversão do 2-etil-2-hexenal se mostrou insensível à estrutura do catalisador.

Foram identificadas as seguintes reações secundárias: isomerização da dupla ligação, hidrogenólise acompanhada de isomerização de cadeia, oxidação dos aldeídos (saturado e insaturado) a ácido e reações de craqueamento.

**AGRADECIMENTOS:** agradecemos pelo auxílio prestado na execução deste trabalho as seguintes pessoas: Helena de Souza Torquillo e Antônio José de Almeida.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) Collins, D. J. e Grimes, D. F., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 61, 36-39, 1983
- (2) Niklasson, C. e Smedler, G., Industrial and Engineering Chemistry Research, 26, 403-410, 1987
- (3) Cervello, J. et alii, Preparation of Catalysts, vol. 1, pp 251-261, 1976
- (4) Salim, V. M. M. e Diegues, L. C., 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, pp 307-312, 1992
- (5) Almeida, J. L., Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1983
- (6) Chen, S. L. et alii, Applied Catalysis, 73, 289-312, 1991
- (7) Zielinski, J., Journal of Catalysis, 76, 157-163, 1982
- (8) Gardes, G. E. et alii, Journal of Catalysis, 33, 145-148, 1974
- (9) Souza Aguiar, E. F. e Schmal, M., atas do 7º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Congresso, 1980
- (10) Da Silva Junior, A. F. et alii, Preparation of Catalysis V, Elsevier, Amsterdam, 1980
- (11) Upadysheva, A. et alii, resumo no Chemical Abstract, vol. 85, abstract 45901r, 1976

### ESTUDO MORFOLÓGICO DO CATALISADOR DE Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA FORMA ÓXIDO

• Romualdo, A.J.M.M.Jr.<sup>(1)</sup>  
 • Probst, S.H.<sup>(2)</sup>  
 • Schmal, M.<sup>(3)</sup>

### RESUMO

Catalisadores de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnação úmida, utilizando suportes com elevado grau de cristalinidade, foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de refletância difusa e redução a temperatura programada. Foram detectadas pelas três técnicas em conjunto, as seguintes espécies químicas: óxido de níquel cristalino, em quantidades apreciáveis, no catalisador a 17,0% Ni; traços dessa espécie no catalisador a 9,0% Ni; Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria octaédrica, na superfície do suporte, e, finalmente, Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria tetraédrica, na subsuperfície do suporte, caracterizando uma fase tipo espinélio, nos catalisadores de 17,0%, 9,0% e 4,4% de Ni.

### ABSTRACT

Catalysts of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prepared for wet impregnation, utilizing supports with different cristalinity grades, were characterized for difraction of X-rays, spectroscopy of diffuse reflectance and temperature programmed reduction. The following chemical species were detected for the three techniques in the whole: Nickel oxide crystalline, in appreciable quantities, in the catalyst at 17,0% of Ni; traces of this species in the catalyst at 9,0% of Ni; Ni<sup>2+</sup> in octahedral simmetry places on the support surface and Ni<sup>2+</sup> in tetrahedral simmetry places in the subsurface of support characterizing a phase kind spinel, in the catalysts at 17,0%, 9,0% and 4,4% of Ni.

- (1) Mestre em Química UFSC/Instituto de Química UERJ
- (2) Licenciado em Química UFSC/Pós-Graduação em Química UFSC
- (3) Engenheiro Químico UFRJ/COPPE

### 1. INTRODUÇÃO

Catalisadores de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são utilizados em um grande número de processos industriais, tais como a hidrogenação de produtos orgânicos insaturados. Portanto a necessidade de realizar estudos para caracterizar morfologicamente o catalisador nas diversas etapas de preparação, se faz necessário para compreender os mecanismos de atuação do catalisador durante a reação. A etapa de calcinação dos catalisadores é de extrema importância, pois a temperatura e o tempo de calcinação influenciam grandemente a morfologia do catalisador na forma óxido.

As espécies óxidas formadas durante a etapa de calcinação irão influenciar fortemente a área metálica, o grau de dispersão e o tamanho médio dos cristalitos.

Podemos concluir, portanto, que uma caracterização do catalisador na forma óxido, é de extrema importância para prever as propriedades do catalisador, na forma reduzida, e verificar de que maneira se poderia controlar as variáveis do processo de preparação, de forma a impedir, durante a etapa de calcinação, a formação de espécies óxidas indesejáveis.

O presente trabalho visou verificar como a concentração de níquel e as características texturais do suporte de  $\gamma$ -alumina, mantendo-se fixas as variáveis da etapa de calcinação, iriam influenciar a formação das espécies óxidas do Ni<sup>2+</sup>.

### 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados dois tipos de suporte de  $\gamma$ -alumina (Harshaw) para o preparo dos catalisadores, os suportes foram caracterizados por difração de raios X e tiveram sua área superficial específica medida pelo método B.E.T.

Os catalisadores foram preparados utilizando o método da impregnação úmida (9), utilizando um volume de 50,00 ml de solução de nitrato de níquel hexahidratado, da marca Riedel.

O material impregnado e seco foi calcinado em forno mufla a temperatura de 300°C durante 4 horas e em seguida a temperatura de 500°C durante 1 hora.

Os suportes tiveram a sua fase cristalina e o seu grau de cristalinidade caracterizados por difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X da Joel modelo 6B X-8P (i=20 mA, V=40 Kv, fonte de radiação Cu-K $\alpha$ ). As áreas superficiais específicas foram medidas pelo ASAP 2000 V2.04 (utilizando N<sub>2</sub> a temperatura de -195°C).

Os catalisadores na forma óxido tiveram a sua concentração metálica estimada por um espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin-Elmer 1100 B ( $\lambda=232$  nm, i=25 mA, chama Ar/acetileno).

As espécies óxidas presentes no catalisador suportado foram caracterizadas por difração de raios X, espectrometria de refletância difusa (DRS), utilizando um espectrofotômetro da marca VARIAN CARY 5 acompanhado de acessório de refletância difusa Harrick, e, por redução a temperatura programada, utilizando um equipamento tradicional de RTP (mistura de Ar/H<sub>2</sub> (1,75%), temperatura final de 900°C, taxa de aquecimento 10°C/min, volume da mistura Ar/H<sub>2</sub> de 30 ml/min e uma massa de amostra de 20 mg).

### 3.0 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Espectrometria de Absorção Atômica e Área Superficial Específica B.E.T.

Os resultados das análises do teor de níquel por espectrometria de absorção atômica e da área superficial específica pelo método B.E.T. podem ser vistos na tabela I.

TABELA I

CATALISADOR	% de Ni	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)
NSA-1 ( $\gamma$ -alumina-1)	4,4	186
NSA-2 ( $\gamma$ -alumina-1)	9,0	142
NSA-3 ( $\gamma$ -alumina-1)	17,0	170
NSA-5 ( $\gamma$ -alumina-2)	8,4	185
NSA-6 ( $\gamma$ -alumina-1)	7,3	173

#### 3.2 Difração de Raios X (DRX)

Nos difratogramas das amostras de catalisadores da série de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram observados os picos de difração característico do NiO cristalino na amostra de 17,0% de Ni, traços desta espécie no catalisador de 9,0% de Ni e ausência dos picos de difração na amostra com concentração de 4,4% de Ni.

Não foram identificados em nenhuma das amostras dos catalisadores as linhas de difração características do aluminato de níquel cristalino. Estes resultados podem ser vistos na figura 1.



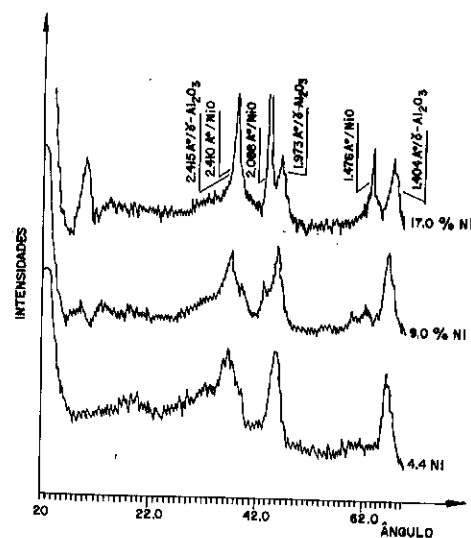


figura 1

### 3.3 Espectrometria de Refletância Difusa

Foram observados nos espectros de refletância das amostras de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as bandas características das transições d-d do níquel acima da região de 350 nm. O espectro da amostra de 4,4% de Ni apresentou um duplete com máximos de absorção em 599-637 nm, característico do ion Ni<sup>2+</sup> em coordenação tetraédrica, além de uma banda centrada em 417 nm resultante do ion Ni<sup>2+</sup> em coordenação octaédrica (sítio superficial). O duplete característico da fase tipo espinélio de níquel (níquel em coordenação tetraédrica) também foi observado nas amostras de 9,0% e 17,0% de Ni, contudo, o duplete encontrava-se mascarado pelas bandas características do óxido de níquel cristalino, como se pode observar pelos máximos de absorção a 380, 420 e 721 nm. Estes resultados podem ser vistos na figura 2.

### 3.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Observamos a presença de pelo menos três espécies de níquel quimicamente diferentes, muito bem caracterizadas pela presença de três picos de redução nas temperaturas de 450, 630 e acima de 800°C, na amostra de catalisador a 17,0% de Ni. No catalisador com concentração metálica de 9,0% de Ni observamos a presença dos mesmos picos. Os picos encontrados nas faixas de redução de 830-860°C nos perfis de redução de todos os catalisadores foi associado com a redução do aluminato de níquel, espécie altamente refratária. O perfil achatado dos RTPs foi associado a difícil reductibilidade das espécies químicas de níquel suportados em  $\gamma$ -alumina. Os resultados podem ser vistos na figura 3.

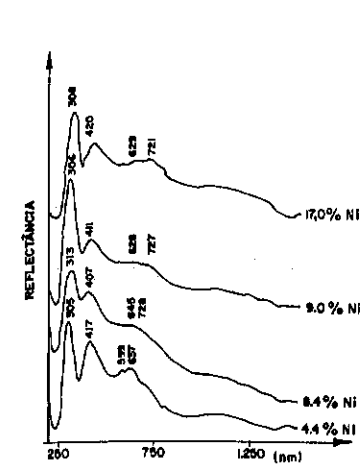


figura 2

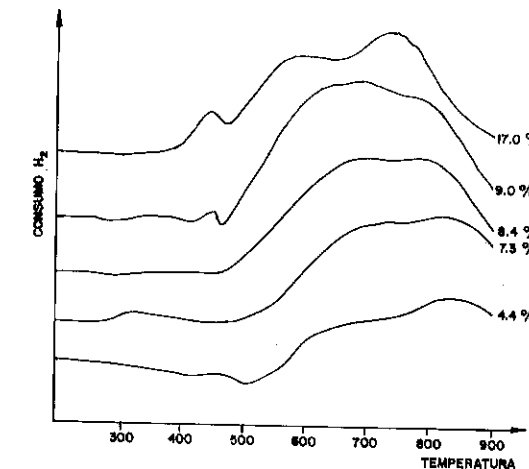


figura 3

## 4.0 DISCUSSÃO

### 4.1 Difração por Raios X (DRX)

Foram analisados por difração de raios X os catalisadores de concentração de 17,0%, 9,0% e 4,4% de Ni. No catalisador de 17,0% de Ni as linhas de difração do NiO eram bastante intensas evidenciando a presença de uma fase de NiO cristalino. A pequena intensidade destes mesmos picos de difração na amostra de 9,0% de Ni indicavam a presença de apenas traços de óxido de níquel cristalino. No catalisador de 4,4% de Ni estas linhas de difração estavam ausentes evidenciando a ausência de NiO cristalino nesta amostra. Em nenhuma das amostras analisadas por DRX foram encontradas as linhas de difração características do aluminato de níquel, indicando a ausência de uma fase de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristalina, provavelmente devido a baixa temperatura de calcinação adotada (500°C).

Resultados semelhantes foram encontrados por Stumbo e colaboradores (10).

### 4.2 Espectrometria de Refletância Difusa (DRS)

As amostras de concentração 4,4%, 9,0%, 8,4%, 7,3% e 17,0% de Ni foram analisadas por espectrometria de refletância difusa. Detectou-se bandas características de Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria octaédrica e tetraédrica, na superfície e subsuperfície do suporte, além de bandas de transferência de cargas. Todas estas bandas, com exceção da banda de transferência de carga, eram características das transições d-d do níquel acima da região de 350 nm.

A amostra de concentração de 4,4% de Ni apresentou uma banda a 305 nm, típica de transferência de carga, característica do NiO cristalino. Esta banda no espectro do NiO mássico ocorre a 320 nm e no espectro do NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparece deslocado para menores comprimentos de onda. Outra banda centrada em 417 nm é característica de Ni<sup>2+</sup> em sítio de simetria octaédrica característica de uma espécie óxida superficial segundo Scheffer e colaboradores (3). O dublete em 599 e 637 nm é característico do espectro do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, típico de Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria tetraédrica na subsuperfície do suporte, indicando a presença de uma fase tipo espinélio.

A banda centrada em 601 nm é característica do espectro de NiO cristalino.

As amostras com concentração de 9,0% e 17,0% de Ni apresentam espectros com as mesmas bandas típicas do catalisador a 4,4% de Ni, só que estes catalisadores contêm a fase óxido de níquel cristalino em quantidades apreciáveis, como foi verificado pelos resultados do DRX, e as bandas características dessa fase (380, 420 e 720 nm) são muito intensas mascarando assim o dublete, característico da fase tipo espinélio, e a banda de Ni<sup>2+</sup> em 410 nm.

As conclusões obtidas pelas análises dos espectros de DRS dos catalisadores de níquel estão firmemente embasadas nos resultados dos trabalhos de Scheffer e colaboradores (3), Lo Jacomo e colaboradores (2) e Stumbo e colaboradores (10).

#### 4.3 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os catalisadores de concentração de 4,4%, 9,0%, 8,3% e 17,0% de Ni foram caracterizados por redução a temperatura programada.

O perfil de redução dos catalisadores de 9,0% e 17,0% de Ni é constituído de três picos de redução distintos caracterizando claramente a presença de três espécies óxidas de Ni<sup>2+</sup>, já que na faixa de concentração e na temperatura de calcinação utilizada, no preparo dos catalisadores, não existe a presença de níquel em estados de oxidação superiores a 2+, segundo Bartholomew (4).

O primeiro pico de redução que aparece nos perfis de RTP das amostras de 9,0% e 17,0% de Ni (e que não existe no catalisador de 4,4% de Ni) nesta faixa de temperatura foi associado ao óxido de níquel cristalino, já bem caracterizado pelas técnicas de DRS e DRX. Este primeiro pico não poderia, em princípio, estar associado ao nitrato de Ni, não decomposto durante a etapa de calcinação, devido a temperatura e o tempo de calcinação. Vale a pena ressaltar que a área de redução do primeiro pico aumenta quando a concentração do catalisador varia de 9,0% para 17,0% de Ni. Tendência idêntica foi encontrada com relação a intensidade dos picos de difração nos ensaios de DRX com relação ao óxido de níquel cristalino.

O segundo pico de redução, que nos catalisadores de 4,4% e 9,0% aparecem na faixa de temperatura de 730-750°C, e no catalisador a 17,0% de Ni na temperatura de 120°C, foi associado a presença de uma espécie de Ni<sup>2+</sup> superficial, altamente dispersa ocupando sítios octaédricos e interagindo fortemente com o suporte. Segundo Mouljn e colaboradores (6), a presença de um pico de redução nesta faixa de temperatura é característica de uma espécie não cristalina (trata-se de uma espécie de Ni<sup>2+</sup> superficial altamente dispersa e octaedricamente coordenada). Esta hipótese foi confirmada pelas análises de DRX destes catalisadores que não apresentou nenhum pico de difração característico de Ni<sup>2+</sup> em um sítio de simetria octaédrica. Stumbo e colaboradores (10), Zielinski (1) e De Bokx e colaboradores (5) chegaram a conclusões semelhantes.

O terceiro pico de redução que ocorria na faixa de temperatura de 800 a 900 °C nos catalisadores de 4,4% e 9,0% de Ni, e na faixa de 690 a 800 °C no catalisador de 17,0% de Ni, foi associado ao Ni<sup>2+</sup> em um sítio de simetria tetraédrica, caracterizando uma fase tipo espinélio. Esta hipótese era fundamentada, em primeiro lugar, pela alta temperatura de redução desta espécie, que nos leva a crer tratar-se de um composto de níquel altamente refratário, característica típica do aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), em segundo lugar, os resultados da interpretação dos espectros de DRS, que apresentavam o dublete característico de Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria tetraédrica, indicação que confirma, a presença de uma fase tipo espinélio.

A menor temperatura do pico de redução no catalisador a 17,0% foi associado segundo De Bokx e colaboradores (5) ao efeito catalítico do níquel, gerado pela redução do NiO.

A presença de partículas de NiO cristalino envolvidos por uma camada da espécie de níquel coordenada em sítios octaédricos foi constatada no catalisador a 17,0% de Ni pelo aumento da área do pico de redução do NiO cristalino após uma redução até 550 °C, seguido de passivação, com uma mistura de He/O<sub>2</sub>, nessa temperatura, seguido de nova redução até a temperatura de 800 °C.

Resultados semelhantes foram encontrados por Kubelková e colaboradores (8), Zielinski (1) e Lamber e colaboradores (7).

#### 5.0 CONCLUSÃO

As análises, dos catalisadores de NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP), e espectrometria de refletância difusa (DRS), revelaram a presença de três espécies óxidas de Ni<sup>2+</sup>. Óxido de níquel cristalino e amorfo, Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria octaédrica, na superfície do suporte, e Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria tetraédrica na subsuperfície do suporte, caracterizando uma fase tipo espinélio.

Constatamos a presença de óxido de níquel cristalino recoberto por uma camada da espécie óxida de Ni<sup>2+</sup> em sítios de simetria octaédrica superficiais, no catalisador de maior concentração. Podemos constatar que o aumento da concentração de níquel provoca o aparecimento e o aumento da fase óxido de níquel cristalino e da espécie óxida de Ni<sup>2+</sup> em sítios octaédricos superficiais. A fase tipo espinélio parece não ser grandemente afetada pelo aumento da concentração.

**Agradecimentos as seguintes pessoas pelo auxílio na execução deste trabalho :**

- Engenheiro Químico Gustavo Torres (DICAT/CENPES)
- Professor Arnaldo Faro Júnior (IQ/UFRJ)
- Técnico Ricardo Laderne (NUCAT/COPPE)

#### 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Zielinski, J., Morphology of Nickel/Alumina Catalysis. *Journal of Catalysis*, 76, 157-163 (1983).
- (2) Lo Jacono, M.; Schiavello, M.; Cimino, A.; Structural, Magnetic and Optical Properties of Nickel Oxide Supported on  $\eta$  and  $\gamma$ -Aluminas. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, No. 8, 1044-1050 (1971).
- (3) Scheffer, B.; Heijeinga, J.J.; Moulijn, J.A.; An Electron Spectroscopy and X-Ray Diffractions Study of NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry*, 91, 4752-4759 (1987).
- (4) Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J., Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts. *Journal of Catalysis*, 45, 41-53 (1976).
- (5) De Bokx, P.K.; Wassenberg, B.A.; Geus, J.W., Interaction of Nickel ions with a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported During Deposition from Aquos Solutions. *Journal of Catalysis*, 45, 41-43 (1976).
- (6) Moulijn, J.A.; Molhoek, P.; Scheffer, B., Temperature-Programed Reduction of NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulphurization Catalysts. *Applied Catalysis*, 46, 11-30 (1989).
- (7) Lamber, R. and Ekloff, G.S., Characterization of Microstructures in Nickel Alumina Catalysis by Analytical Electron Microscopy, *Surface Science*, 258, 107-118 (1989).
- (8) Kubelková, L. et alii, Characterization of Nickel Species at Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/faujasite by Carbon Monoxide Adsorption, *Applied Catalysis A: General*, 95, 87-101 (1993).
- (9) Cervello, J. et alii, Effect of Impregnation Conditions on Internal Distribution of the Active Species in Catalysts, *Preparation of Catalysts*, vol. I, 251-261 (1976).
- (10) Stumbo, A.M.; Schmal, M.; Faro, A.C.Jr., Caracterização da Forma Óxida do Catalisador de NiO-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Termoredução Programada, Espectroscopia de Refletância Difusa e Difração de Raio X, 12<sup>o</sup> Simpósio Ibero-Americano de Catálise 613-624, (1987).

#### INTERAÇÃO METAL SUPORTE EM CATALISADORES Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Turibio Gomes Soares Neto<sup>1</sup>
- Gilberto Marques da Cruz<sup>2</sup>
- Gerald Djegá-Mariadassou<sup>3</sup>

#### RESUMO

Catalisadores monometálicos (Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e bimetálicos Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados pelo método das impregnações sucessivas. A composição superficial da fase metálica destes catalisadores, contendo um teor total de 18% em metal, foi determinada pela quimissorção de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Constatou-se que a percentagem de Ru (último metal a ser introduzido) na superfície dos bimetálicos variou conforme a razão atômica teórica Ru/Ir impregnada. Tais resultados são confirmados pelas medidas de RTP dos catalisadores previamente oxidados e pela reação de hidrogenação do benzeno. Foi concluído que ocorre uma deposição de Ru sobre Ir, o que provoca um afastamento dos sítios ativos em relação à superfície do suporte.

#### ABSTRACT

Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts were prepared by successive incipient wetness. Chemisorption of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> have been carried out to get information on the metal surface composition of the catalysts, with total metal loading 18% weight. It was verified that the percentage of Ru, the last metal impregnated, on the surface bimetallic catalysts changed in agreement with the theoretical Ru/Ir impregnated ratio. These results were been confirmed by both TPR studies of the previously oxidized catalysts and hydrogenation benzene reaction. It was concluded that there is a Ru deposition on Ir, resulting in the removal of the actives sites relative to the suporte surface.

#### 1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo de catalisadores bimetálicos teve um grande impulso a partir da 2<sup>a</sup> Guerra Mundial<sup>(1)</sup>. Na década de 70, um novo catalisador bimetálico constituído por dois metais do grupo VIII foi descoberto para a reforma de frações de nafta de petróleo. Este catalisador era constituído de "clusters" bimetálicos de platina e irídio dispersos em alumina<sup>(2,3)</sup>.

O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) vem desenvolvendo pesquisas com catalisadores bimetálicos do grupo VIII, mais especificamente catalisadores do tipo Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, afim de utilizá-los

<sup>1</sup> Mestre em Ciências, Pesquisador do INPE e Professor da FAENQUIL

<sup>2</sup> Docteur Ingénieur, Professor da FAENQUIL

<sup>3</sup> Docteur d'État, Professor da Universidade Pirre et Marie curie

na decomposição de hidrazina em sistemas propulsivos(4-7).

A literatura sobre os sistemas catalíticos bimetálicos Ir-Ru é bastante escassa. No caso do emprego do suporte alumina encontra-se a patente da Shell(8) e os trabalhos acima referenciados(4-7).

Armstrong et alii(8) propuseram que catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores metálicos totais compreendidos entre 20 e 40% em peso podem ser empregados em sistemas propulsivos que utilizam a decomposição de hidrazina. Estes autores obtiveram melhores resultados com o emprego de apenas Ir, ou das misturas Ir-Ru preparadas por coimpregnação, em que o Ir representou de 30 a 80% dos átomos metálicos.

Foi evidenciado por Cruz et alii(4,5) que o método de preparação de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnações sucessivas era capaz de levar à formação de partículas bimetálicas no caso do emprego de altos teores de ambos os metais, provocando aumentos acentuados de velocidade específica na reação de hidrogenação do benzeno. Soares Neto et alii(6) mostraram que tais partículas bimetálicas, para uma série de catalisadores com teor metálico total de 10%, apresentavam frequências de rotação muito superiores às dos catalisadores monometálicos correspondentes. Restou no entanto dúvidas quanto a composição superficial das partículas bimetálicas obtidas por impregnações sucessivas.

Hamada et alii(9) prepararam catalisadores Ir-Ru/SiO<sub>2</sub> pelo método da coimpregnação e testaram esses produtos na reação com o gás de síntese. Estes autores observaram que à medida que foi crescendo o teor de Ru no catalisador, houve um aumento concomitante na conversão de CO e na seletividade para produção de hidrocarbonetos da faixa de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Para uma razão molar Ru/(Ru+Ir) igual 1/4, a reação apresentou a maior seletividade para a produção de compostos C<sub>2</sub> oxigenados, principalmente o etanol.

Hamada(10) utilizou os mesmos catalisadores na reação de hidrogenação do n-butano. Medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> indicaram um aumento da dispersão, quando diminuiu o teor de Ru impregnado. Por outro lado foi mencionado que a composição da superfície das partículas metálicas era a mesma do que no interior da partícula. Esta conclusão foi obtida através de medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, uma vez que estes dois metais apresentam estequiometrias de adsorções O/Ru(s) e O/Ir(s) diferentes. Estas conclusões foram confirmadas por análises do tipo IV, TPR e por TPD de CO quimissorvido(11).

Hamada et alii(12) utilizaram a técnica de Espectroscopia de

Absorção de Raio-X para caracterizar catalisadores mono e bimetálicos Ir-Ru suportados sobre sílica. Tais catalisadores bimetálicos foram preparados por coimpregnação. A partir dos resultados de EXAFS de irídio e rutênio mássicos tomados como referência, os autores propuseram a hipótese da existência de uma segregação da liga Ir-Ru na superfície de partículas de irídio.

Saymeh(13) comparou as velocidades de frequência de rotação de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/SiO<sub>2</sub> preparados por coimpregnação, em relação aos monometálicos, na reação de oxidação de CO. Foi observado em relação à frequência de rotação: um aumento desta frequência com o decréscimo da razão CO/O<sub>2</sub> e uma variação não linear da mesma em relação à variação da composição superficial dos catalisadores bimetálicos, chegando a valores 4,5 vezes maior em relação aos monometálicos correspondentes. A composição metálica da superfície foi calculada a partir das diferentes estequiometrias de titulação O<sub>2</sub>-CO apresentadas por Ir e Ru e não foi constatado qualquer enriquecimento de um ou outro metal na superfície.

Os objetivos deste trabalho são determinar a composição superficial da fase metálica de catalisadores Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnações sucessivas, utilizando a metodologia proposta por Hamada(10) e correlacionar os resultados obtidos com os de TPR de catalisadores preoxidados, bem como com os valores de frequência de rotação para a reação de hidrogenação de benzeno, visando dessa forma aprofundar o conhecimento sobre esses materiais, particularmente sobre a interação metal-suporte.

## 2. EXPERIMENTAL

### Preparação dos Catalisadores:

Como suporte dos catalisadores, foi utilizada a alumina A-201(Rocco do Brasil), pré ativada sob ar a 873K durante 4 horas, e que apresentou uma área específica total de 230 m<sup>2</sup>/g e um volume poroso total de 0,5 cm<sup>3</sup>/g. Como precursores metálicos, foram empregadas soluções de ácido hexacloroirídico(preparado segundo Delepine(14)) e de cloreto de rutênio (preparado segundo Pannetier e Potvan(15)). Ambas as soluções tiveram sua acidez livre ajustada em 0,6N de HCl no caso do Ir e em 0,22N de HCl no caso do rutênio.

Uma série de catalisadores, com teor metálico total de 18% em peso, foi preparada pelo método das impregnações sucessivas. A série constituiu-se de um catalisador contendo apenas Ir, de outro contendo apenas Ru e de três catalisadores bimetálicos com razões mássicas Ir/Ru

de 3/1,1/1 e 1/3. O primeiro metal a ser depositado foi sempre o Ir, sendo que o teor metálico introduzido em cada impregnação nunca excedeu aos 10% em peso. Quando foi necessário introduzir mais de 10% de um dado metal no suporte, empregou-se duas impregnações. Após cada impregnação, seguiram-se tratamentos de secagem (423K/2h) e de redução (673K/4h), ambos sob fluxo de H<sub>2</sub> (5).

#### Teste Catalítico:

Os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno a 333K, em fase vapor, utilizando-se para tanto um micro reator dinâmico diferencial, à pressão atmosférica. Hélio foi empregado como gás diluente. A vazão total dos gases foi de 52,4 cm<sup>3</sup>/min e as pressões parciais dos reagentes foram de 5,18 KPa para o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e de 16,53 KPa para o H<sub>2</sub>. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa.

#### Caracterizações:

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Quimissorção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> - As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente em aparelho convencional de volumetria de gases. As amostras foram reduzidas sob H<sub>2</sub> por 1h a 673K e posteriormente sob fluxo de hélio por 1h na mesma temperatura. As amostras foram resfriadas sob vácuo até a temperatura ambiente antes das medidas de adsorção. Os valores de adsorção foram determinados por extrapolação da parte linear das duas isotermas (total e reversível) à pressão zero.

- Os resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> e de O<sub>2</sub> foram utilizados na determinação da composição superficial da fase metálica dos catalisadores, empregando-se para tanto a fórmula proposta por Hamada (10):

$$(D/100) (O/Ru(s) X/100 + O/Ir(s) (1-X/100)) = (O/M)$$

onde:

D = porcentagem de dispersão;

X = porcentagem de Ru exposta na superfície metálica;

O/M = razão atômica oxigênio quimissorvido/número total de átomos metálicos impregnados.

Os coeficientes 1,74 e 0,48 correspondem respectivamente às razões O/Ru(s) e O/Ir(s), sendo que no presente trabalho os mesmos foram ajustados em função dos resultados obtidos de quimissorção com os catalisadores monometálicos Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta as composições (% em peso e % atômica) e a razão atômica Ru/Ir dos diferentes catalisadores preparados.

TABELA 1  
COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES

CATALISADOR	% Ir <sup>a</sup>	% Ru <sup>a</sup>	% Ru <sup>b</sup>	Ru/Ir <sup>c</sup>
A 41	18,2	—	0	—
A 42	13,4	4,3	38	0,61
A 43	9,1	9,1	66	1,90
A 44	4,3	13,4	86	5,93
A 45	—	18,2	100	—

a - % em peso

b - % atômica

c - razão atômica

Todos os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno a 333K. Os resultados obtidos, em termos de velocidades específicas e de frequências de rotação, são apresentados na tabela 2.

TABELA 2  
RESULTADOS DE VELOCIDADE ESPECÍFICA E DE  
FREQUÊNCIAS DE ROTAÇÃO

CATALISADOR	V <sub>0</sub> x 10 <sup>-18</sup> (1)	Y x 10 <sup>-19</sup> (2)	N̄ (s <sup>-1</sup> ) (3)
A 41	18,5	31,1	0,059
A 42	40,7	12,1	0,336
A 43	37,7	9,3	0,405
A 44	33,4	7,1	0,470
A 45	6,7	7,8	0,086
Ru (4)	7,4	2,4	0,308

(1) - Velocidade de reação, em moléculas C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/e.g cat.

(2) - Número de sítios / g cat.

(3) - Frequência de rotação (N̄ = V<sub>0</sub>/y)

(4) - Catalisador metálico

A figura 1 permite visualizar melhor esses resultados. Observa-se para os catalisadores bimetalicos, ganhos significativos tanto a nível de velocidade específica, como em termos de frequência de rotação, quando comparados aos catalisadores monometálicos, sendo os valores deste último parâmetro compatíveis com aqueles citados na literatura (23) para o rutênio.

A tabela 3 apresenta o sumário das medidas de quimissorção de ambos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sobre os catalisadores mono e bimetalicos (H/M e O/M). Esses números representam a quantidade total de gás adsorvida na forma

de razão atômica gás/metálico. Nota-se que a quantidade de hidrogênio quimissorvida aumenta a medida que o teor de Ru decresce, comportamento esse já observado na literatura<sup>(10,13,23)</sup>, e que é devido a uma má dispersão do Ru. Na mesma tabela, também são apresentados valores da razão de átomos de O para átomos de H adsorvidos, mostrando claramente a

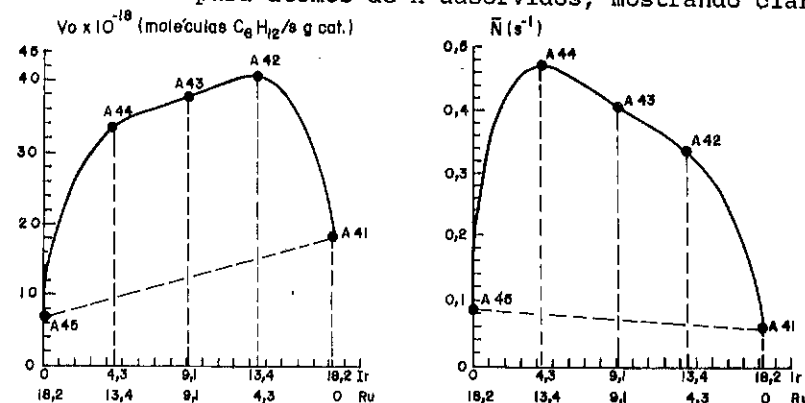


Figura 1 - Resultados de Velocidade Específica e Frequência de Rotação

TABELA 3  
SUMÁRIO DAS MEDIDAS DE QUIMISSORÇÃO

CATALISADOR	H/M (a)	O/M (b)	O/H (c)	D % (d)	X <sub>s</sub> % (e)	X <sub>t</sub> % (f)
A 41	0,545	0,351	0,644	54,6	0	0
A 42	0,178	0,142	0,798	17,8	13,2	37,9
A 43	0,113	0,172	1,522	11,3	75,6	65,5
A 44	0,076	0,134	1,763	7,6	96,3	85,6
A 45	0,072	0,130	1,806	7,2	100	100

(a) - H/(Ir + Ru) (b) - O/(Ir + Ru) (c) - O/Metal na superfície (d) - Dispersão

(e) - % de Ru na superfície (f) - % de Ru impregnada

diferença na estequiometria de quimissorção dos dois metais. Tomamos como hipótese de trabalho que a estequiometria de H/Ru(s) e H/Ir(s) é igual à unidade, por serem tais valores aqueles citados pela literatura<sup>(16-18,20,21)</sup>. Com relação ao oxigênio encontra-se na literatura O/Ru(s)=2<sup>(17-19)</sup> e O/Ir(s)=0,6<sup>(21,22)</sup>. Aplicando a metodologia proposta por Hamada<sup>(10)</sup>, obtém-se os valores de percentual de Ru na superfície metálica(X<sub>s</sub>%). Constata-se que a porcentagem de Ru(último metal a ser introduzido) na superfície varia de 13% para uma razão atômica Ru/Ir igual a 0,61 até valores de 96% para a razão atômica igual a 5,93(catalisador A44), indicando nitidamente um recobrimento quase que total do Ir pelo Ru para este catalisador(figura 3b). Pode-se observar que a composição metálica superficial dos catalisadores

preparados por impregnações sucessivas é diferente daqueles obtidos por Saymeh<sup>(13)</sup>(figura 3a) e também por Hamada<sup>(10)</sup>, os quais foram preparados por coimpregnação.

Os resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e aqueles do teste catalítico indicam que a deposição de irídio seguida de uma deposição de rutênio pode conduzir à formação de partículas bimetalicas do tipo (b), conforme mostrado na figura 2 .

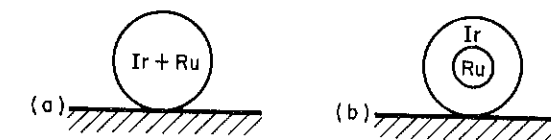


figura 2 - Tipos diferentes de partículas bimetalicas<sup>(24)</sup>

A formação de partículas bimetalicas do tipo (a), de composição homogênea como a de uma liga, pode ser descartada devido ao método de preparação empregado e ao fato de que a temperatura de 673K na redução é totalmente insuficiente para alterar a natureza das partículas de Ir, cuja dispersão e tamanho médio de partículas não é alterado mesmo quando de reduções a temperaturas bem superiores a esta. Tal suposição é corroborada pelos resultados de medidas de fluxo de calor em termobalança.

A análise do fluxo de calor, durante a redução a temperatura programada dos catalisadores previamente oxidados ao ar(figura 4) confirma as observações anteriores. Assim, para a razão atômica Ru/Ir=0,61, nota-se a presença do pico correspondente a Ir e um pico a 359K, correspondente a Ru. Para a razão atômica Ru/Ir=1,90, o pico correspondente a Ir é mais suave, persistindo o pico a 359K, bem mais intenso, correspondente a Ru. Finalmente, para a razão atômica Ru/Ir=5,93, o pico correspondente Ir praticamente desaparece, enquanto que um pico e um ombro, a 389K e a 359K respectivamente estão relacionados a Ru.

Um pico a 359K é obtido quando da análise com um catalisador Ru mássico, indicando que a deposição de Ru sobre Ir leva o primeiro a se comportar em ausência de interação com o suporte. Um pico a 389K é obtido quando da análise com um catalisador 10% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado com uma única impregnação<sup>(4,5)</sup>, o que faz com que esse metal esteja diretamente depositado sobre o suporte. Assim, quando do catalisador bimetalico preparado com razão Ru/Ir=5,93, o grande excesso de Ru leva também à formação de partículas constituídas exclusivamente por esse

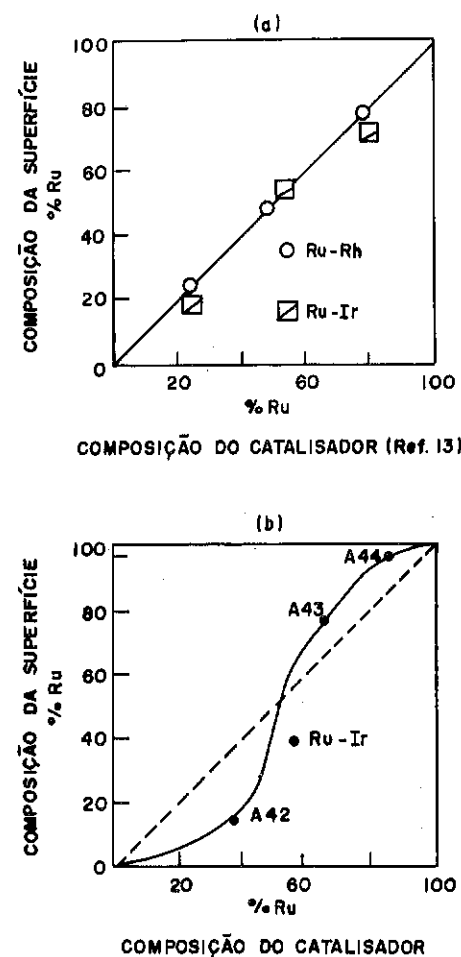


FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR VERSUS COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE

metal, além das partículas bimetálicas.

É interessante observar que, para um catalisador 18,2% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado por 2 impregnações, o pico correspondente a Ru se desloca para 368K, indicando que a diminuição da interação metal suporte se faz sentir mesmo quando rutênio deposita-se sobre o próprio rutênio.

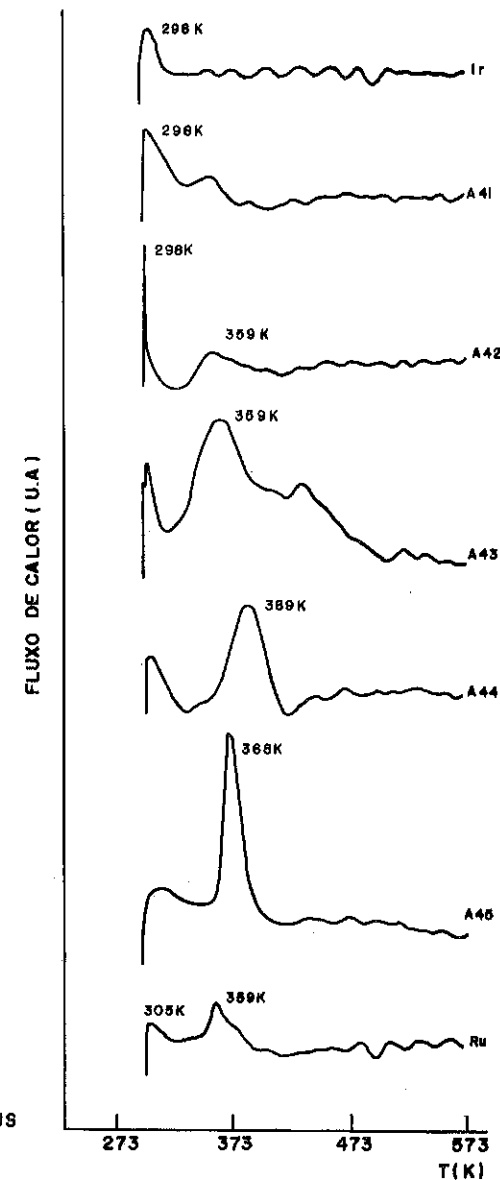


FIGURA 4 - PICOS DE FLUXO DE CALOR

Concordantemente com estes resultados, são os catalisadores bimetálicos, nos quais o Ru se depositou sobre o Ir, aqueles que apresentam uma frequência de rotação, na hidrogenação do benzeno, em torno de 0,4 s<sup>-1</sup>, muito semelhante à do Ru mássico, enquanto que os catalisadores constituído apenas por Ru ou Ir suportados sobre a alumina apresentam valores bem inferiores. Pode-se concluir que a interação metal suporte, responsável por diminuições significativas da frequência de rotação, é eliminada quando da superposição do Ru sobre Ir obtida pelo método das impregnações sucessivas.

#### 4. CONCLUSÕES

- A técnica de quimissorção seletiva de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> mostrou-se eficiente na determinação da composição superficial da fase metálica nos catalisadores bimetálicos Ru-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Há uma boa concordância entre os resultados obtidos por quimissorção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e aqueles obtidos por análise de fluxo de calor;
- Os ganhos de atividade específica e de frequência de rotação na reação de hidrogenação do benzeno apresentado pelos catalisadores constituídos de partículas bimetálicas, podem ser atribuídos a uma diminuição da interação da alumina com o rutênio, como consequência de uma deposição deste metal sobre o Ir, não podendo se descartar, no entanto, a existência simultânea de efeitos provocados por interação metal-metal.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Sinfelt, J.H. In: *Bimetallic Catalyst - Discoveries, Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, (1983).
2. Sinfelt, J.H. Inventor; Exxon Research and Engineering Company, assigne. Polymetallic Cluster Composition Useful as Hydrocarbon Conversion Catalysts. U.S. Patent, 3,953,368, (1976).
3. Sinfelt, J.H. & Via, G.H. Dispersion and Structure of Platinum-Iridium Catalysts. *J. Catal.*, 56, p. 1, (1979).
4. Cruz, A.M.A., "Interação Metal-metal em Catalisadores Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preparados por Impregnações Sucessivas". Tese de Mestrado - Departamento de Química. PUC - Rio de Janeiro, (1992).
5. Cruz, A.M.A. et alii.. Formação de Partículas Bimetálicas em Catalisadores Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preparados por Impregnações Sucessivas. In: *7º Seminário Brasileiro de Catálise* - set, Gramado-RS, *Anais*, IBP, vol. 1, p. 322, (1993).
6. Soares Neto et alii.. Comparação de Catalisadores Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preparados por Impregnações sucessivas e por Coimpregnação. In: *7º Seminário Brasileiro de Catálise* - set, Gramado-RS, *Anais*, IBP, vol. 2, p. 329, (1993).
7. Soares Neto, T.G., Tese de Doutorado em andamento, UNICAMP -SP.
8. Armstrong, W.E. et alii.. Catalyst Comprising Ir or Ir and Ru for Hydrazine Decomposition, United States Patent 4,124,538, (1978).
9. Hamada, H.; Kuwahara, Y.; Kintaichi, Y.; Ito, T.; Wakabayashi, K.; Iijima, H.; Sano, K., "Selective Synthesis of C<sub>2</sub>-oxygenated Compounds from Synthesis Gas over Ir-Ru Bimetallic Catalysts". *Chemistry*

- Letters, p. 1611, (1984).
10. Hamada, H., "Hydrogenolysis of n-butane on Silica-Supported Ru-Ir Bimetallic Catalysts. *Applied Catalysis*, 27, p. 265, (1986).
  11. Sugi, Y.; Takeuchi, K.; Arakawa, H.; Kuwahara, Y.; Hamada, H.; Matsuzaki, T.; Kintaichi, Y.; Ito, T.; Wakabayashi, K.; Fukushima, T.; Ichicawa, M., In: "Proceedings of the Symposium on C<sub>1</sub> Chemistry", Tokyo, 5, (1984)
  12. Hamada, H.; Samant, M. G.; Boudart, M., " X-ray Absorption Spectroscopy of Silica-Supported Ir-Ru Bimetallic Clusters. *Chemistry Letters*, p. 885, (1986).
  13. Saymeh, R. a..Doctor of Philosophy in Chemistry Dissertation, "Catalytic Reactions of Carbon Monoxide(CO) over Silica-Supported Iridium and Iridium-Ruthenium Bimetallic Catalyst", University of Rhode Island, USA, (1986).
  14. Delépine, M..Use of CCl<sub>4</sub> for the Chlorination of some Metals of the Platinum Family, *Bul. Soc. Chim.*, 282, France, (1956).
  15. Pannetier, G. & Potvin, G.. Une Nouvelle Méthode de Préparation de Chlorure de Ruthénium. *J. Less-Common Metals*, 24, p. 337, (1971).
  16. Dalla Beta, R.A., *J. Catal.*, 34, p. 57, (1974).
  17. Goodwing Jr., J.A., *J. catal.*, 68, p. 227, (1981).
  18. Kubicka, H., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 5, p. 223, (1974)
  19. Gomez, R.; Corro, G.; Diaz, G.; Maubert, A.; Figneras, F., *Nouv. J. Chim.*, 4, p. 677, (1980).
  20. McVicker, G.B.; Baker, R.T.K.; Garten, R.L.; Kugler, E. L., *J. Catal.*, 65, p. 207, (1980).
  21. Ageev, V.N.; Ionov, N. I., *Kinet. catal.*, 14, p. 592, (1973).
  22. Brooks, C. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 34, p. 419, (1970).
  23. Viniegra, M.; Arroyo, V.; Gómez, R., *Applied Catalysis*, 44, p.1 , (1988).
  24. Foger, K., "Dispersed Metal Catalysts", in: *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 6, Edited by Anderson, J.R. and Boudart, M., Springer-Verlag, 1984.

## EFEITO DOS PRECURSORES NOS CATALISADORES DE PALÁDIO SUPTADO SOBRE SÍLICA

- Renata M.S.Fernandes<sup>1</sup>
- Marcelo M.Pereira<sup>2</sup>
- Martin Schmal<sup>3</sup>

## RESUMO

Foram preparados catalisadores de paládio suportado em sílica com aproximadamente 1% em peso de teor metálico. Os catalisadores foram preparados por impregnação. A combinação do método de preparo através da variação no volume de solução e dos precursores: cloreto, nitrato e acetato de paládio, possibilitaram a obtenção de um extensa faixa de dispersão (2.5 - 82%). Os catalisadores foram caracterizados por TPR, quimissorção de hidrogênio, DRS e avaliados com a hidrogenação de butadieno. As variáveis de preparo influenciaram as propriedades catalíticas e as estruturas superficiais.

## ABSTRACT

The influence of the preparation method was investigated on a serie of SiO<sub>2</sub> - supported palladium catalysts, varying the volume of solution and the nature of precursors (palladium chloride, nitrate and acetate). The catalyst were characterized by TPR, hydrogen chemisorption, DRS and hydrogenation of 1,3-butadiene. The catalytic and surface properties were affected by the preparation variables, resulting in a large range of dispersion, varying between 2.5 and 82%.

## 1.INTRODUÇÃO

A idéia da verificação do efeito do precursor e do método de preparo em catalisadores de paládio suportados é bastante conhecida<sup>1</sup>. No entanto, estes trabalhos não permitem prever um modelo de interação mais completo que possibilite elucidar a relação entre o precursor e o método de preparo com a sílica. A sílica é constituída de íons hidroxila, desconhecendo-se porém a estequiometria destas espécies superficiais. Podem ser constituídos de apenas um ânion hidroxila ligado de maneira linear ou em ponte ao átomo central de silício, como de compostos de vários grupos. mentos hidroxila ou até mesmo de moléculas de água. Deste modo, o método de preparo pode influenciar fortemente sobre o tamanho da partícula metálica depositada por provocar interações diferentes do precursor com a superfície.

Existem algumas controvérsias sobre o efeito do tamanho de partícula na hidrogenação do 1,3-butadieno. Boitiaux et alii.<sup>2,3,4</sup> observaram um grande decréscimo na frequência de reação (TOF) com um aumento da dispersão nos catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado, Tardy et alii<sup>5</sup> não observaram essa correlação entre o tamanho de partícula e a razão atividade/seletividade.

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito de diferentes precursores e o volume de solução utilizado no preparo de catalisadores de paládio por impregnação, empregando-se um suporte

<sup>1</sup>NUCAT,PEQ-COPPE, Mestranda

<sup>2</sup>NUCAT,PEQ-COPPE, Doutorando e IQ (DQI) Professor Assistente.

<sup>3</sup>NUCAT,PEQ-COPPE e Escola de Química(UFRJ) - Professor Titular



cujos sítios superficiais, após tratamento térmico, terão efeito minimizado na interação com o precursor, de forma a compreender o efeito da dispersão na atividade e seletividade da reação de hidrogenação do 1,3-butadieno.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### PREPARO DOS CATALISADORES

Foi utilizado como suporte uma sílica aerossil (Degussa), calcinada a 773K. Foram preparados 5 g de cada catalisador (estimando-se um teor de 1% p/p de paládio) a partir de diferentes precursores: PdCl<sub>2</sub> (Reagen), N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Pd 2H<sub>2</sub>O (Sigma) e C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> Pd (Sigma). Em função do sal precursor variou-se o solvente e o volume de solução adicionado à sílica, de acordo com o que se segue:

Cloreto de Paládio: solubilização do sal em 1ml de ácido clorídrico concentrado (Reagen) sob aquecimento (373K) até perto da secura. Adição de 1ml de água destilada e novo aquecimento até quase à secura. O mesmo procedimento foi repetido e em seguida, preparados:

- catalisador 1: adição de 3ml de água destilada seguida da impregnação do suporte com a solução resultante, com o cuidado para que a sílica não ficasse com aparência molhada indicando um excesso de solução. Foi adicionado aproximadamente 2ml de solução.

- catalisador 2: adição de 5ml de água destilada. A solução resultante foi toda adicionada ao suporte, que ao final da adição tinha aparência molhada.

Nitrato de paládio: solubilização de em 1ml de ácido nítrico 65%, P.A. (Reagen) sob aquecimento até perto da secura. Adição de 1ml de água destilada e novo aquecimento até quase à secura. O mesmo procedimento foi repetido.

- catalisador 3: adição de 2ml de água destilada.

- catalisadores 4 e 5: adição de 5ml de água destilada e gotejamento de toda a solução resultante sobre o suporte. Ao final da adição a sílica tinha aparência molhada.

OBS.: O catalisador 4 teve o sal dissolvido em 1ml de água quente (não foi utilizado ácido nítrico no seu preparo), levando à secura e repetindo o procedimento

Acetato de paládio: solubilização em 3ml de ácido acético glacial (Reagen). Devido a baixa solubilidade do sal em água, a solução resultante foi diretamente gotejada sobre o suporte.

- catalisador 6 e 7: adição de 2ml e 3 ml da solução resultante, respectivamente.

- catalisador 8: adição de aproximadamente 3ml de uma solução de acetato de paládio em acetona.

OBS.: Para o catalisador 8, o precursor foi solubilizado em acetona, não sendo utilizado ácido acético glacial.

Após a impregnação os catalisadores foram secados por cerca de 18h em estufa a 373K, sendo calcinados em mufla à 673K por 2h. Os catalisadores preparados são apresentados na tabela 1.

### Temperatura Programada de Redução - TPR

Utilizou-se uma mistura 1.96% de hidrogênio em argônio (30 cm<sup>3</sup>/min) e uma taxa de aquecimento de 10 K/min até a temperatura final de 773 K<sup>6</sup>. Antes da redução foi feita a secagem do catalisador passando argônio (30 cm<sup>3</sup>/min) até a temperatura de 473K com taxa de aquecimento de 10 K/min, mantendo essa temperatura até que toda água fosse liberada. A massa de catalisador utilizada foi de 1 g, o que corresponde aproximadamente a 10 mg de fase ativa.

### Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção de hidrogênio pelo método frontal foi realizada após o término da redução na aparelhagem de TPR<sup>6</sup>, passando inicialmente um fluxo de argônio puro pelo catalisador durante 30 minutos. A seguir resfriava-se a 343 K passando a mistura H<sub>2</sub> / Ar, medindo-se a quantidade irreversível de hidrogênio adsorvido, conforme tabela 2.

### Reflectância de Espectroscopia Difusa - DRS

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro Varian, modelo Cary 5, equipado com acessório de reflectância difusa "Harrick" de geometria "Praying Mantis". De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância foi subtraída do suporte puro e então calculada a função Schuster-Kubilka-Munk.

### Hidrogenação do 1,3-butadieno

A atividade catalítica foi avaliada a 313 K e expressa em TOF (frequência de reação; s<sup>-1</sup>) - obtida a partir da razão entre a taxa de reação de butadieno "r" (μmoles de butadieno/ mg de paládio \* s) e a quimissorção de hidrogênio (μmoles de hidrogênio/mg de paládio), tabela 2.

## 3. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As variações no método de preparo proporcionaram uma grande faixa de dispersões (2.5 - 82%, tabela 1).

Tabela 1 - Catalisadores Preparados e Dispersão

Identificação	Precursor	Volume <sup>a</sup>	solubilizado	% Pd	Dispersão
1	PdCl <sub>2</sub>	V2	HCl	0.79	24.14
2	PdCl <sub>2</sub>	V1	HCL	0.97	82.12
3	N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pd.2H <sub>2</sub> O	V2	HNO <sub>3</sub>	0.69	2.50
4	N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pd.2H <sub>2</sub> O	V1	H <sub>2</sub> O quente	0.74	12.02
5	N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pd.2H <sub>2</sub> O	V1	HNO <sub>3</sub>	0.63	25.60
6	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd	V1	ác.acético	0.29	13.15
7	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd	V2	ác.acético	0.94	31.83
8	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd	V2	acetona	1.05	52.03

Para melhor distinguir a diferença no volume da solução adicionado:

- V1: volume de solução adicionado ao suporte  $\geq 3$ ml
- V2: volume de solução adicionado ao suporte  $\leq 2$ ml.

Os catalisadores preparados com um volume V1 apresentaram as maiores dispersões. O efeito do precursor foi também pronunciado. O emprego de cloreto de paládio favoreceu maiores dispersões, sendo seguido pelos catalisadores preparados por acetato e nitrato de paládio.

#### Temperatura Programada de Redução - TPR

Os catalisadores preparados a partir de cloreto de paládio apresentaram perfis semelhantes, com a quantidade de hidrogênio consumido similar a requerida para a redução de todo o paládio presente. Este paládio não se reduziu totalmente a temperatura ambiente sendo o restante reduzido no pico de consumo entre 393 e 573 K. O catalisador preparado por V1 apresentou um leve deslocamento no pico de consumo para maiores temperaturas. O pico de dessorção de hidrogênio entre 348K e 373K é atribuído a formação da fase  $\beta$ -hidreto de paládio<sup>7</sup>, notadamente menos pronunciado para o catalisador 2, figura 1.

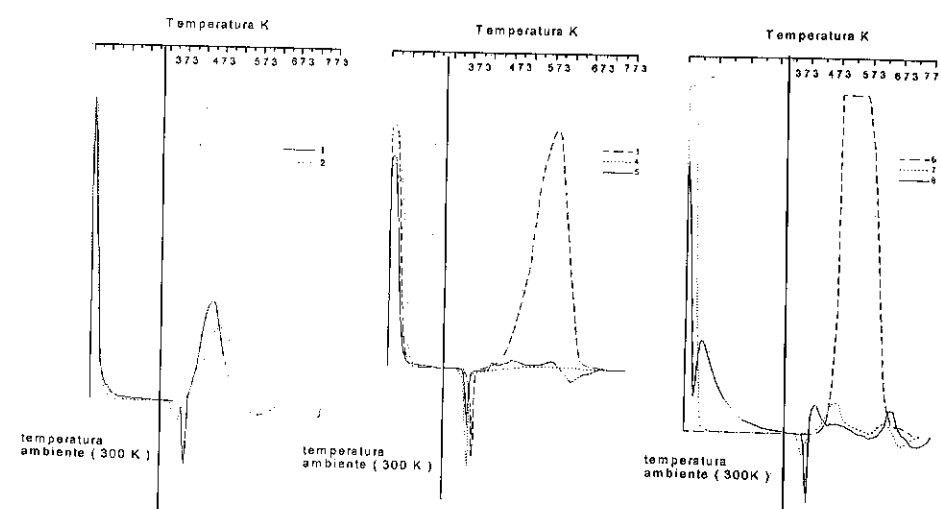


Figura 1- Perfis de TPR dos diferentes catalisadores preparados (1-8, tabela 1).

Já para os catalisadores preparados a partir de nitrato de paládio o consumo a temperatura ambiente foi suficiente para reduzir todo o paládio presente nos três catalisadores. O pico de dessorção de hidrogênio também foi característico de cada catalisador e decresceu do catalisador 3 para o 5, ou

seja, com o aumento da dispersão. Além disso, o catalisador 3, de menor dispersão, apresentou além do pico de consumo de hidrogênio a temperatura ambiente para reduzir todo metal presente, um grande consumo entre 473K e 648K.

Os catalisadores preparados por acetato de paládio mostraram uma relação entre a dispersão e o pico de dessorção de hidrogênio. Com o aumento da dispersão houve uma diminuição do pico de dessorção. O consumo de hidrogênio a temperatura ambiente foi suficiente para a redução de todo o paládio no catalisador 8 e, foi um pouco superior a quantidade teórica no catalisador 7. Já, no catalisador 6 não foi observado consumo a temperatura ambiente, mas sim um grande consumo entre 423K e 623K.

Tabela 2 - Quantidade de hidrogênio adsorvido, dispersão e TOF, obtido para os diferentes catalisadores

Catalisadores	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu\text{moles H}_2/\text{mg Pd}$	1.13	3.86	0.12	0.56	1.20	0.62	1.50	2.02
% Pd	0.79	0.97	0.69	0.74	0.63	0.29	0.94	1.05
TOF	2.17	0.65	19.20	5.90	1.53	1.53	3.09	1.34
Dispersão	24.14	82.12	2.50	12.02	25.60	13.15	31.83	42.92

#### Teste Catalítico

##### Atividade para a reação de hidrogenação do 1,3 butadieno

A atividade catalítica foi fortemente influenciada pela dispersão observando-se uma rápida diminuição do TOF com o aumento da dispersão.

##### Seletividade

Os resultados de seletividade (tabela 3) foram analisados na faixa de temperatura (40 - 48°C) e baixas conversões (1.8 - 3.4%).

Os resultados da razão  $t/c$  parecem ser influenciados pela dispersão. Os dados da tabela 3 podem ser vistos de maneira a agrupar a dispersão em faixas.

Tabela 3 - Resultados de seletividades dos diferentes catalisadores.

Catalisador	Temp.(°C)	X	$t/c$	Sbe1	Sba	Sbe2
1	43	2.5	5.3	0.64	0	0.64
2	43	1.8	6.3	0.66	0	0.65
4	45	3.2	7.9	0.66	0	0.66
5	39	2.5	5.6	0.61	0.05	0.58
6	47	0.5	4.4	0.63	0	0.61
7	48	3.1	7.2	0.62	0	0.61
8	37	1.3	8.0	0.59	0	0.58

Onde: Sba = Butanos/(Butenos + Butanos)  
 Sbe1 = 1-Buteno/Butenos  
 Sbe2 = 1-Buteno/(Butenos + Butanos)  
 t/c = trans-2-Buteno/ cis-2-Buteno

Para o catalisador 6 ( que apresenta menor dispersão ) a razão t/c está em torno de quatro. Com a dispersão em torno de 25%, a razão t/c já apresenta um acréscimo para uma faixa em torno de 5 e nos catalisadores 2, 7 e 8 os valores da razão t/c se encontram entre 6 e 8. O catalisador 4 apresentou um comportamento diferente.

#### Reflectância de Espectroscopia Difusa UV-Vis

Os resultados de DRS foram sensíveis a dispersão. Os perfis de absorção dos catalisadores preparados por cloreto (figura 2, curvas 1,2) apresentaram duas regiões de absorção, uma em torno de 200 nm e outra banda numa região acima 250. Com o aumento da dispersão, a região de absorção acima de 250 nm praticamente desapareceu.

A família dos catalisadores preparados por nitrato (figura 2, curvas 3-5), apresentou uma extensa faixa de absorção, um pico em torno de 200 nm e uma absorção acima de 250 nm. Com o aumento da dispersão, apareceu uma grande banda de adsorção acima de 250 nm, porém a absorção em torno de 200 nm continua presente em todos os catalisadores.

Os catalisadores preparados por acetato (figura 2, curvas 6-8) apresentaram também duas regiões de absorção, uma em torno de 200 nm e outra acima de 250. Da mesma forma que foi observado para os catalisadores preparados por nitrato, com o aumento da dispersão a banda acima de 250 nm se tornou mais pronunciada. No catalisador com maior dispersão o pico em torno de 200 nm foi menos pronunciado.

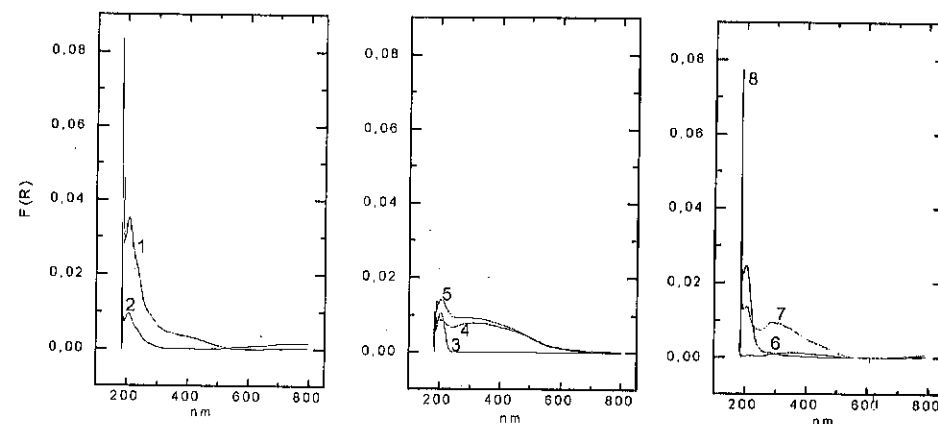


Figura 2-Espectros de reflectância difusa dos diferentes catalisadores (curvas 1-8, referência na tabela 1).

#### 4. DISCUSSÃO

As variáveis de preparo do catalisador possibilitaram obter uma extensa faixa de dispersões do metal. Tanto o precursor, quanto o volume de solução adicionado influenciaram sobre a dispersão e as propriedades catalíticas, comprovados pelas diferentes técnicas utilizadas.

Os resultados de TPR indicaram uma maior dificuldade de redução para os catalisadores preparados por cloreto de paládio, seguido dos catalisadores preparados por acetato e nitrato, sugerindo que os precursores influenciam a interação da partícula metálica com o suporte.

O excesso de consumo de hidrogênio nas análises de TPR pode ser explicado pela presença de ânions residuais (nitrato e acetato) presentes, mesmo após a calcinação. A redução conjunta destes ânions provoca, provavelmente, uma sinterização das partículas de Pd. Resultados semelhantes foram observados por Passos<sup>9</sup> com catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em consequência, houve uma diminuição da dispersão.

Os resultados de DRS também indicaram o efeito do precursor e do volume de impregnação. Os perfis apresentaram duas regiões de absorção. O pico de absorção em 200 nm, atribuído a transição <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> no paládio<sup>9,10</sup>, não sofreu deslocamento com a dispersão. No entanto a região de absorção acima de 250 nm, equivalente a transição <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>, se mostrou mais pronunciada com o aumento da dispersão. Este comportamento foi observado para os catalisadores preparados por cloreto e nitrato de paládio. O catalisador 8, preparado por solução de acetato de paládio em acetona, não apresentou absorção acima de 250 nm. Este comportamento pode ser atribuído a maiores distorções na estrutura das espécies superficiais, uma vez que um aumento da dispersão estaria favorecendo espécies com menor coordenação. No catalisador 8, a acetona poderia estar influenciando pela maneira que o precursor interage com os sítios de hidroxila do suporte e as distorções seriam menos pronunciadas.

O efeito da dispersão também influenciou a hidrogenação do 1,3-butadieno. Este fenômeno pode ser explicado, considerando o fato de que esta reação é sensível a estrutura e portanto, espera-se um tamanho ótimo de partículas que favoreceria um maior TOF. Boitiaux et al.<sup>2,3,4</sup> obteve duas zonas de frequência. A partir de um certo tamanho de partícula os autores notaram que o TOF não era influenciado pelo tamanho de partícula. Estes resultados foram explicados por uma adsorção mais forte com menores partículas e o butadieno estaria se comportando como um veneno catalítico.

Aparentemente a dispersão estaria apenas provocando um efeito geométrico pelas propriedades catalíticas. No entanto, a dispersão também provocou mudanças nas seletividades. Foi observado uma diminuição da razão t/c com a diminuição do tamanho de partícula. Estes resultados podem ser explicados por efeitos eletrônicos, uma vez que os átomos superficiais, por possuírem uma menor coordenação, têm orbitais d mais livres e, portanto, podem interagir melhor com a molécula adsorvente. Essa adsorção mais forte poderia estar favorecendo cineticamente a formação do trans-buteno e a diminuição do TOF.

Boitiaux et al.<sup>3</sup> estudaram o efeito da adição de compostos eletrodoadores e eletrorreceptores na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno. A adição de um composto eletrodoador favoreceu o aumento

da razão t/c. Sendo o efeito mais pronunciado com a diminuição do tamanho de partículas. Deste modo a partícula estaria exercendo um efeito ligante e a força de interação com o adsorbente estaria sendo influenciada pela dispersão.

A influência da dispersão sobre a seletividade explica que com menores partículas há um aumento do número de átomos de paládio com menor coordenação que estariam contribuindo para uma maior densidade de carga e, conseqüentemente, favorecendo a razão t/c.

#### 5- CONCLUSÕES

O volume de solução e os precursores exerceram um grande efeito sobre o tamanho de partícula. As propriedades dos catalisadores obtidos foram bem distintas. O efeito do tamanho de partícula sobre a hidrogenação do 1,3-butadieno comprova a sensibilidade a estrutura desta reação. No entanto, o trabalho sugere que este efeito não é apenas de natureza geométrica. As variações na razão t/c foram sensíveis com o tamanho de partícula e suportam a idéia de uma interação eletrônica metal-adsorbato, influenciada pela dispersão. O efeito sobre o teste catalítico poderia estar relacionado com as maiores distorções superficiais que foram sugeridas pelos resultados de DRS.

Desta forma, tanto os resultados de TPR como os resultados de DRS, suportam a idéia de que os precursores resultaram em catalisadores com diferentes interações e conseqüentemente com diferentes propriedades catalíticas.

#### 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Weiqing Zou et al., Catalysis Letter 1273-86 (1992).
- <sup>2</sup> J.P. Boitiaux et al., Applied Catalysis, 6 41-51 (1983).
- <sup>3</sup> J.P. Boitiaux et al., Applied Catalysis, 49 219-234 (1989).
- <sup>4</sup> J.P. Boitiaux et al., Applied Catalysis, Preparation of Catalysts III 123-134 (1983).
- <sup>5</sup> Tardy et al., Journal of Catalysis 129, 1-11 (1991).
- <sup>6</sup> Pereira M.M. Tese de Mestrado COPPE/PEQ/UFRJ - (1993)
- <sup>7</sup> Aben, P.C., Journal of Catalysis 10, 224-229 (1968).
- <sup>8</sup> Passos, F.B., Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ (1991).
- <sup>9</sup> James E. Huheey, Inorganic chemistry, 3ª Edição
- <sup>10</sup> Russell S. Drago, Physical Methods, 2ª Edição.

#### RESUMO

A adição de metais alcalinos na  $\gamma$ -alumina modifica a distribuição de sítios ácidos, diminuindo principalmente a acidez mais forte, a qual participaria em reações de craqueio de n-decano e desidratação de isopropanol. Por outro lado, a incorporação de metais do grupo IV-A (Sn, Ge ou Pb) ao catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-metal alcalino, produz maior seletividade desidrogenante e menor seletividade aromatizante na reação de n-decano, devido a uma provável formação de interações eletrônicas entre Pt-Sn, Pt-Ge ou Pt-Pb, os quais favoreceriam a uma rápida desorção da olefina formada.

#### ABSTRACT

The addition of alkaline metals to  $\gamma$ -alumina modifies the distribution of acid sites, mainly decreasing the strongest acidity which would participate in n-decane cracking reactions and isopropanol dehydration. On the other hand, the incorporation of group IV-A metals (Sn, Ge or Pb) into the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-alkaline metal catalyst produces greater dehydrogenizing selectivity and lesser aromatizing selectivity in the n-decane reaction, owing to a probable formation of electronic interactions between Pt-Sn, Pt-Ge or Pt-Pb, which would favour a rapid desorption of the olefin that is formed.

#### 1. INTRODUÇÃO

A produção de detergentes biodegradáveis teve início durante a década dos sessenta. Vinculado a esta indústria se encontra a produção de olefinas lineares de alto peso molecular (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) obtida a partir da desidrogenação das correspondentes n-parafinas. Apesar da importância econômica do processo, se conhece muito pouco, através da literatura científica, sobre catalisadores, caracterização dos mesmos e comportamento em condições de reação.

Timofeeva et al (1) estudaram a influência da concentração de platina em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li na reação de desidrogenação de n-parafinas lineares superiores, encontrando que a iguais conversões, a seletividade a monoolefinas depende da presença de lítio e não da concentração de platina na faixa de 0,25 a 1% em peso.

O efeito da adição de diferentes concentrações de lítio (0,2 a 4% em peso) em catalisadores de Pt (0,5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na desidrogenação de n-dodecano, foi estudado por Tyupaev et al (2). Eles encontraram que o lítio provoca uma diminuição da dispersão da platina e reduz a atividade do catalisador, melhorando assim a seletividade a olefinas ao inibir as reações de craqueio. Por outro lado, Isagulyants et al (3) encontraram que a adição de metais alcalinos em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não só reduz a acidez do catalisador e inibe as reações de isomerização e hidrocrackeo, como também diminuem a capacidade de aromatização.

Catalisadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram estudados por Kogan et al (4). A presença de estanho na matriz de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove uma melhora na atividade e seletividade a olefinas na reação de desidrogenação de n-dodecano, melhora a estabilidade do catalisador e diminui a formação de compostos carbonosos.

Neste trabalho se pretende realizar uma contribuição nos aspectos de formulação, preparação, caracterização e avaliação de catalisadores para o processo de desidrogenação de n-decano, fundamentalmente para os sistemas de Pt-Sn, Pt-Ge e Pt-Pb suportados em uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envenenada por metais alcalinos (Li, Na e K).

<sup>1</sup> Prof. Dr. do DEQUI/FAENQUIL

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

O suporte utilizado foi uma  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial ( $S_{\text{BET}} = 185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). As amostras de alumina modificada por Li, Na e K foram preparadas por impregnação do suporte, através de uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino, para uma mesma concentração molar de metal alcalino (0,43 mmol de  $\text{Ma/g Al}_2\text{O}_3$ ). Além disso, foram preparados catalisadores de Pt (0,35%) - Sn, Ge ou Pb (0 a 0,3%) suportados em uma  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (ou K) através de coimpregnação e impregnação sucessiva (impregnar primeiro o suporte com um metal do grupo IV-A, secar e logo adicionar a platina). Os precursores metálicos utilizados foram:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Depois da impregnação, as amostras foram secas a 393 K, calcinadas em ar sintético a 773 K por 4 horas e reduzidas em  $\text{H}_2$  na mesma temperatura por 3 horas.

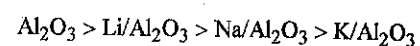
As propriedades ácidas da alumina pura e modificada por metais alcalinos foram caracterizados mediante a técnica de termodesorção de amônia (5). As mesmas amostras foram avaliadas na reação de desidratação de isopropanol ( $T = 423$ - $673 \text{ K}$ , relação molar  $\text{H}_2/\text{isopropanol} = 20$  e velocidade espacial =  $32 \text{ h}^{-1}$ ) e craqueo de n-decano ( $T = 733$ - $793 \text{ K}$ , relação molar de  $\text{H}_2/\text{n-decano} = 13$  e velocidade espacial =  $32 \text{ h}^{-1}$ ).

Os testes de atividade catalítica, para a reação de desidrogenação de n-decano, foram realizados em um reator de leito fixo, nas seguintes condições: P (absoluta) = 2 atm, T (reação) = 733 a 793 K, relação molar de  $\text{H}_2/\text{n-decano} = 13$  e velocidade espacial de  $32 \text{ h}^{-1}$ .

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Efeito da adição de metais alcalinos na alumina

A Tabela 1 mostra que os catalisadores de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  puros e modificados com diferentes metais alcalinos (de igual concentração molar), apresentam a seguinte seqüência decrescente de atividade nas reações de craqueo de n-decano e desidratação de isopropanol:



Por outro lado, a seletividade a gases durante o craqueo mostrou a mesma seqüência decrescente na Tabela 1. Além disso, observou-se que tanto a atividade craqueante como a seletividade a gases aumentou com a temperatura de reação.

Tabela 1. Avaliação de diferentes catalisadores de igual massa em reações de craqueo e desidratação

Catalisador	Craqueo de n-decano a 773 K			Conversão (%) de isopropanol a 503 K
	Conversão total (%)	Seletividade a gases (%)	Seletividade a líquidos (%)	
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,92	18,5	81,5	68,0
Li(0,30%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,98	10,2	89,5	51,7
Na(0,98%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,64	7,6	92,4	21,0
K(1,69%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,38	5,3	94,7	11,4

Os resultados indicam que a medida que aumenta o raio iônico do metal alcalino adicionado na  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , menor é a atividade craqueante (parafina) e desidratante (álcool).

Na Tabela 2 estão indicados os valores das medidas de densidades de sítios ácidos de diferentes forças, obtidas por termodesorção de amônia sobre as amostras de alumina e alumina modificada por metal

alcalino. Observa-se neste caso, que a adição de Li, Na ou K promove uma diminuição da acidez total, afetando principalmente os centros ácidos mais fortes e em menor grau os de força média e fraca. Portanto, o efeito inibidor sobre os sítios de diferentes forças ácidas é maior para o potássio devido ao seu maior poder envenenante sobre a alumina (6).

Tabela 2. Determinação da força ácida por termodesorção de amônia (TPD).

Catalisador	Quantidades de $\text{NH}_3$ desorvida (meq $\text{NH}_3/\text{g cat.}$ )			
	Ac. Fraca	Ac. Média	Ac. Forte	Ac. Total
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,135	0,162	0,140	0,437
Li(0,30%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,111	0,138	0,128	0,377
Na(0,98%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,067	0,105	0,077	0,249
K(1,69%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,054	0,060	0,028	0,142

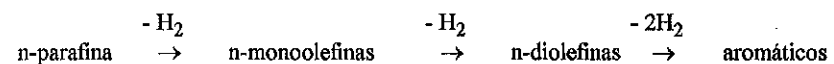
### 3.2 Efeito do metal adicionado a platina

A Tabela 3 mostra o efeito produzido pela adição de diferentes promotores (Sn, Ge e Pb) sobre o comportamento catalítico na reação de desidrogenação de n-decano sobre os catalisadores de Pt-metal grupo IV-A/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ma. Em todos os casos observou-se uma baixa capacidade craqueante, sendo analisado através da seletividade a gases, devido a ação inibidora dos metais alcalinos. Entre os metais alcalinos avaliados, os catalisadores contendo Li foram os que apresentaram uma maior atividade, enquanto que aqueles contendo K foram os mais seletivos para a reação de desidrogenação da parafina. Observa-se também, que a adição de Sn a Pt produz um aumento na conversão total desses catalisadores, coisa que não ocorre com a adição de Ge e Pb. Por outro lado, o catalisador de Pt-Sn, preparado por coimpregnação, apresenta uma maior seletividade desidrogenante e uma menor seletividade aromatizante, enquanto que a adição de Ge e Pb a Pt promove também uma boa seletividade desidrogenante nos catalisadores preparados por coimpregnação.

Tabela 3. Avaliação de diferentes catalisadores na reação de desidrogenação de n-decano a 733 K

Catalisador	%Sn Ge Pb	Conversão total (%)	Seletividade (%)			Quimisorção de hidrogênio $\text{H}_1$ (ml PTN/g)
			1-deceno	Aromáticos	Gases	
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li	0,0	11,8	78	16,0	1,8	0,066
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K	0,0	9,2	80	14,2	1,6	0,034
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (coimpregnado)	0,2	15,2	85	5,7	0,7	0,015
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (Impre. Sucess.)	0,3	15,9	88	4,9	0,5	0,006
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (Impre. Sucess.)	0,2	17,2	77	10,3	0,3	0,019
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K (coimpregnado)	0,3	17,6	82	7,7	0,2	0,008
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K (Impre. Sucess.)	0,2	11,6	88	2,9	0,3	0,007
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K (Impre. Sucess.)	0,3	13,7	90	2,1	0,1	0,004
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K (Impre. Sucess.)	0,2	12,1	83	8,2	0,1	0,011
Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K (Impre. Sucess.)	0,3	15,0	87	6,1	0,1	0,005
Pt-Ge/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (coimpregnado)	0,2	10,3	82	10,9	0,6	0,013
Pt-Ge/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (coimpregnado)	0,3	7,6	84	8,5	0,5	0,005
Pt-Pb/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (coimpregnado)	0,2	9,7	80	18,0	1,2	0,010
Pt-Pb/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Li (coimpregnado)	0,3	7,5	88	15,0	0,9	0,003

Além disso, foi comprovado que a adição crescente de Sn, Ge e Pb a Pt produz maiores seletividades a olefina e menores seletividades a compostos aromáticos pesados. Este comportamento poderia ser explicado, considerando que na reação de desidrogenação de n-decano se produz sobre sítios metálicos, de acordo ao seguinte esquema de reação:



Com respeito aos catalisadores bimetálicos de Pt-Sn suportados, foi visto que a adição crescente de Sn a Pt proporciona uma diminuição na capacidade de quimisorver hidrogênio, o qual pode ser atribuído a um aumento do tamanho das partículas (efeito geométrico) ou a efeitos eletrônicos. É conhecido, que ligações de Pt-Sn quimisorvem pouca quantidade de hidrogênio (7). Também se observa uma menor quimisorção de hidrogênio nos catalisadores coimpregnados com respeito aos catalisadores impregnados sucessivamente. Outros autores (8, 9), atribuem que o efeito da formação de ligações entre ambos metais poderia conduzir a uma modificação eletrônica dos sítios superficiais da platina. Por outro lado, Kogan et al (4) estudaram o efeito da adição de estanho sobre a atividade em catalisadores de platina-alumina na desidrogenação de n-dodecano. Eles encontraram que a adição de estanho no catalisador aumenta a estabilidade do mesmo, previne a deposição de coque e melhora a seletividade à formação de olefinas.

Neste sentido, quando se adiciona Sn, Ge ou Pb a Pt, se produziram interações eletrônicas de Pt-Sn, Pt-Ge ou Pt-Pb, tal como foi visto por Bastein et al (7) para catalisadores de Pt-Sn. Estes efeitos eletrônicos promoveriam uma menor interação do metal com a olefina adsorvida e esta desorveria-se rapidamente e a reação de ciclização para a formação de compostos aromáticos pesados se encontraria desfavorecida. Esta hipótese foi avaliada de forma que a medida em que aumentava as quantidades de Sn, Ge e Pb no catalisador, a quantidade de coque no catalisador diminuía, tal como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Quantidade de coque nos catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li e Pt-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li após 9 horas de reação em desidrogenação de n-decano a 753 K

%Sn	%Coque	%Ge	%Coque	%Pb	%Coque
0,0	0,95	0,0	0,95	0,0	0,95
0,1	0,52	0,1	0,63	0,1	0,75
0,2	0,46	0,2	0,50	0,2	0,64
0,3	0,36	0,3	0,42	0,3	0,53

M = Sn, Ge e Pb

#### 4. CONCLUSÕES

A adição de metais alcalinos na superfície de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produz uma modificação na distribuição dos sítios ácidos e os resultados mostraram que a medida que aumentava o raio iônico do metal alcalino ( $R_{Li} < R_{Na} < R_K$ ) adicionado na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maior é a perda da atividade craqueante (n-parafina) e desidratante (álcool). Este efeito se deve ao envenenamento do metal alcalino sobre os sítios ácidos mais fortes da alumina.

Por outro lado, os efeitos benéficos da adição de Sn, Ge e Pb na Pt, promovem um aumento na seletividade a 1-deceno e uma menor formação de compostos carbonosos (coque), que estariam provavelmente vinculados com estas possíveis modificações eletrônicas da platina através da adição de metais do grupo IV-A. Este efeito eletrônico produziria uma menor força de interação das olefinas formadas

com o metal, o qual conduziria a uma rápida desorção das olefinas e conseqüentemente a superfície metálica permaneceria livre de hidrocarbonetos precursores de coque.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) E. A. Timofeeva, A. P. Tyupaev, G. B. Isagulyants; *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* (9) 2067 (1981).
- (2) A. P. Tyupaev, E. A. Timofeeva, G. B. Isagulyants; *Neftekhimiya* 21 (2) 186 (1981).
- (3) G. B. Isagulyants, N. R. Bursian, A. A. Greish; *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. khim.* (11) 2455 (1980).
- (4) S. B. Kogan, N. M. Podkletnova, O. M. Oranskaya, I. V. Semenskaya, N. R. Bursian; *Kin. Katal.* 22(3) 663 (1981).
- (5) J. C. Yori, L. M. Krasnogor and A. A. Castro; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32, 27 (1986).
- (6) G. G. Cortez, S. R. de Miguel, O. A. Scelza and A. A. Castro; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53, 177 (1992).
- (7) A. G. Bastein, F. J. Toolenaar and V. Ponec; *J. Catal.*, 90, 88 (1988).
- (8) P. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzenberg and W. H. M. Sachtler; *J. Catal.*, 63, 112 (1980).
- (9) K. Balakrishnan and J. Schwank; *J. Catal.*, 127, 287 (1991).

CARACTERIZAÇÃO DO Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
- INFLUÊNCIA DE ADITIVOS DURANTE A PRECIPITAÇÃO DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -

- Antonio Luís dos Santos Lima<sup>1</sup>
- Adriano Azeredo C. Villanova<sup>1</sup>
- Lucia Maria Pires de M. Carmo<sup>2</sup>
- Elizabeth Pires Martins<sup>2</sup>
- Nidia Maria R. Pastura<sup>3</sup>
- Cristina Marques M. Sachett<sup>4</sup>
- Ricardo Reis Soares<sup>5</sup>
- Ricardo Aderne<sup>6</sup>
- Martin Schmal<sup>7</sup>
- Wilma de Araujo Gonzalez<sup>8</sup>

**RESUMO**

Foram preparados, pelo método de precipitação, quatro suportes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, três deles na presença de álcoois (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) como aditivos. Buscou-se, neste trabalho, avaliar o uso do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de porosidade controlada, como suporte de cobalto. Os materiais foram caracterizados por: absorção atômica, porosimetria, TPR, DRS e quimissorção de H<sub>2</sub>. Os resultados foram bastante promissores, indicando que a presença dos aditivos controlou as propriedades texturais, modificou a redutibilidade e favoreceu o estado SMSI do Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**ABSTRACT**

Four different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports were developed by precipitation method. Alcohols like CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH were used as solvent for three of them and one was formulated without solvent. The main objective was to investigate the use of porosity-controlled Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as support of cobalt catalysts. The materials were characterized by: atomic absorption, porosimetry, TPR, DRS and chemisorption of H<sub>2</sub>. The results were enough promising, indicating that the presence of additives controlled the texture properties, modified the reductibility and favoured the SMSI state of the Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**1. INTRODUÇÃO**

Catalisadores de cobalto suportado são seletivos para a síntese de Fischer-Tropsch. Ao contrário dos catalisadores de metais nobres suportados, a síntese de catalisadores de Co, altamente dispersos e reduzidos simultaneamente, tem se mostrado bastante difícil [1, 2].

Estudos desenvolvidos com cobalto suportado em diferentes óxidos mostraram que a natureza do suporte afetava a estequiometria e a quimissorção de H<sub>2</sub> e CO [3, 4].

A partir da proposta de Tauster *et alii* [5, 6], catalisadores formados por metais do grupo VIII depositados em alguns óxidos poderiam apresentar forte interação entre o metal e o suporte

- 1- Aluno de Graduação- IME.
- 2- Química - IME.
- 3- Prof., MSc, IME-UERJ.
- 4- Pesq., MSc, IME.
- 5- Aluno Doutorado, COPPE-UFRJ.
- 6- Químico - UFRJ.
- 7- PhD, COPPE/NUCAT-UFRJ.
- 8- DSc - IME.

(SMSI). O fenômeno SMSI é caracterizado pela supressão da capacidade de adsorção de H<sub>2</sub> e da atividade catalítica para reações sensíveis à estrutura, após a redução do catalisador a altas temperaturas. Este efeito pode ser explicado pela migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície da partícula metálica, bloqueando os sítios [7].

Trabalhos anteriores sobre catalisadores metálicos suportados em TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, reduzidos a 773K, mostraram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se reduzia mais facilmente, promovendo o estado SMSI [8].

As poucas publicações existentes na literatura sobre catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9, 10] utilizaram suportes comerciais. Neste estudo de porosidade controlada, buscou-se avaliar a utilização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado em laboratório como suporte do cobalto.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

**2.1 Preparação do catalisador**

O suporte foi preparado pelo método de precipitação. Inicialmente, o ácido nióbio foi solubilizado em ácido oxálico. A esta solução foram adicionados 7% (v/v) dos seguintes aditivos CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. A seguir, as soluções obtidas foram precipitadas por NH<sub>4</sub>OH até formação de tampão em pH de 9,4. Os sólidos foram filtrados, secos a 383K, e calcinados a 823K em mufla. Os suportes assim obtidos foram impregnados por Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, utilizando o método do ponto úmido, de modo a obter-se 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em seguida, estes catalisadores foram calcinados em mufla, durante 2h, a 673K. Estes catalisadores foram comparados com os comerciais de cobalto suportado em nióbio (CoC) e em alumina (CoA), preparados por Silva [9].

**2.2 Caracterização**

-Absorção atômica: após abertura da amostra [10], os teores de cobalto foram determinados usando o espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Zeeman 5100.

-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS): os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro com UV-VIS-NIR Cary 5/ Varian, equipado com um programa que permite obter a função Schuster-Kubelka-Munk (SKM). As amostras foram diluídas na proporção de 300mg Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para 1mg de Co, para de obter os valores de F(R<sub>∞</sub>) entre 0 e 0,3 [10].

-Redução a Temperatura Programada (TPR): para obtenção dos perfis de redução por esta técnica, foi utilizado o equipamento descrito em [9, 10]. As vazões das misturas gasosas de 1,32% H<sub>2</sub> / Ar e 1,12% O<sub>2</sub> / He foram de 30 cm<sup>3</sup>/min. Uma massa de 10mg de amostra foi submetida a tratamento térmico, com velocidade de aquecimento de 10K / min até 1100 K.

-Quimissorção de hidrogênio: a quimissorção de H<sub>2</sub> foi realizada a 473K, sobre os catalisadores previamente reduzidos, em fluxo de H<sub>2</sub>, a 573K e 673K.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

**3.1 Suporte**

As propriedades texturais dos óxidos preparados em presença e ausência de álcoois, da série homóloga normal, são mostradas na tabela 1.

Tabela 1. Propriedades Texturais do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aditivo	S ( m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>up</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	T <sub>p</sub> (Å)
I	----	22,2	0,110	8,6 . 10 <sup>-4</sup>	160,6
II	metanol	7,95	0,056	2,7 . 10 <sup>-4</sup>	229,2
III	etanol	22,7	0,107	9,8 . 10 <sup>-4</sup>	166,3
IV	propanol	24,14	0,110	6,7 . 10 <sup>-4</sup>	144,7

A comparação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, amostra I, preparada sem aditivo, com os óxidos III e IV, obtidos em presença de etanol e propanol, mostrou que a superfície específica não foi alterada. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11] e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[12], preparados por esta mesma metodologia. O óxido II, cujo aditivo foi metanol, apresentou superfície específica 36% menor que a do óxido I. Este decréscimo foi, provavelmente, decorrente da polimerização do Nb (V) durante a preparação. A análise dos espectros de IV do sólido precursor mostrou a presença de uma banda larga na região de número de onda 790 a 600 cm<sup>-1</sup>, característica da ligação nióbio-oxigênio de ponte (Nb<sup>O</sup>P\Nb) confirmando assim, a polimerização do nióbio.

### 3.2 Catalisadores Metálicos

#### 3.2.1 Textura

Os catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados apresentaram as propriedades texturais mostradas na tabela 2.

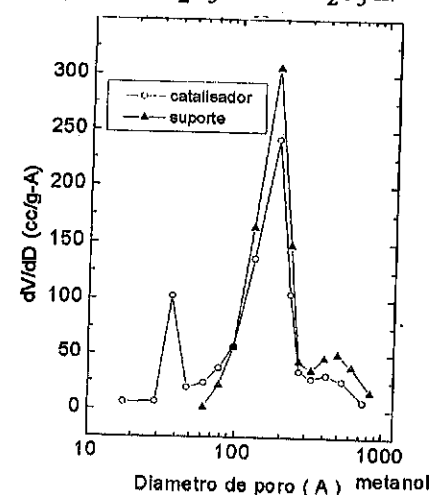
Tabela 2. Propriedades Texturais do 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aditivo	S ( m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>µp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	T <sub>p</sub> (Å)
Co I	-----	18,4	0,085	8,6x10 <sup>-4</sup>	149,20
CoII	metanol	7,12	0,0406	-----	173,96
CoIII	etanol	16,02	0,077	-----	164,30
CoIV	propanol	20,24	0,087	6,5x10 <sup>-4</sup>	139,40

Observa-se que a adição do cobalto aos suportes contribuiu para a diminuição da superfície específica, volume e tamanho de poros, quando comparados com o suporte puro (óxido I).

A comparação das curvas de distribuição de volume poroso dos óxidos com os catalisadores metálicos mostra que a presença de cobalto causou um decréscimo no volume de poros, indicando que este metal está bloqueando parcialmente os poros. Foi observado, ainda, que os catalisadores II e III apresentaram mesoporos de diâmetro médio de 40 Å, além daqueles correspondentes aos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figura 1).

Figura 1. Curvas de distribuição de poros do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> II e Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> II.



#### 3.2.2 TPR

A figura 2 mostra os perfis de TPR, isto é, de consumo de H<sub>2</sub> para os catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Observam-se três regiões principais de redução (A, B, C), correspondentes às diferentes fases do Co, descritas na tabela 3.

Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> I, II, III e IV, calcinados a 673K.

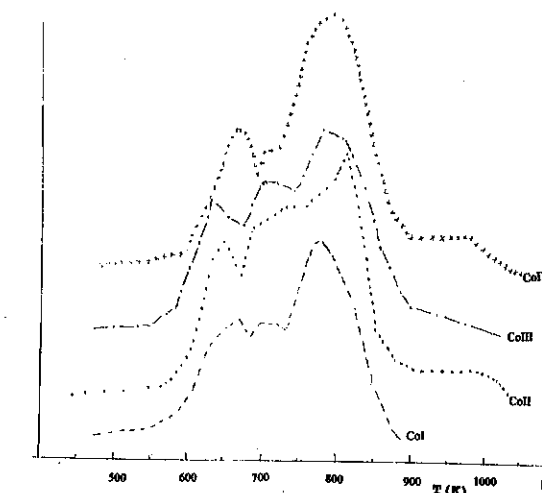


Tabela 3. Temperaturas Máximas de Redução- TPR (K).

Amostras	Solventes	Regiões		
		A	B	C
CoI	-----	668	700	775
CoII	metanol	644	700	807
CoIII	etanol	626	700	776
CoIV	propanol	663	700	785

A região B, intermediária, está compreendida entre 670 e 750 K, com uma temperatura máxima de redução em torno de 700K. É verificado, ainda, que esta região de redução decresce com o aumento do tamanho da cadeia de álcool e é bem visível, quando o solvente foi o propanol. De acordo com Tung et alii [14], esta região corresponde ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cristalino. Foi verificado também que o catalisador CoII, preparado em presença de metanol, foi o que apresentou a região B mais larga, devido provavelmente à maior concentração de partículas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Tal observação poderia justificar a menor área específica deste material. Soares [10] somente observou três regiões de redução para catalisadores de alto teor metálico com 10%Co.

Além disso, foi verificado que os dois primeiros picos de redução (regiões A e B) ocorrem em temperaturas superiores àquelas encontradas na literatura para os catalisadores comerciais, em torno de 633 e 711K, cujos picos são devido ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> "bulk". Conclui-se portanto, que a presença de solvente favoreceu a formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> "bulk" e foi dependente do tamanho da cadeia de álcool, apesar do teor metálico ser baixo, de apenas 5% de Co.



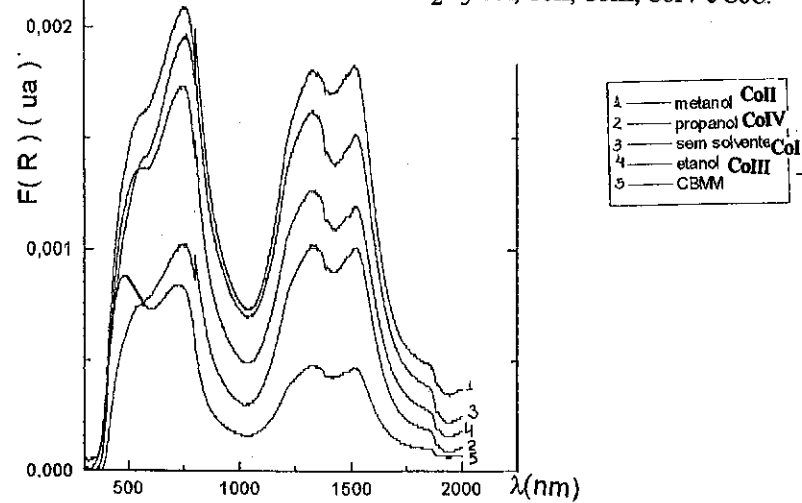
A terceira região, C, possui temperatura compreendida entre 770 e 807K, correspondendo, provavelmente à redução do  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}$ . No caso do catalisador CoII, a temperatura desta região é 807K, indicando que esta redução é mais difícil de ocorrer, possivelmente devido às várias espécies de íons cobalto e/ou diferentes tamanhos de partículas, em adição a natureza do suporte [15].

Observou-se ainda um consumo contínuo de  $\text{H}_2$ , em temperaturas superiores a 900K, para os catalisadores CoII, CoIII e CoIV, indicando que provavelmente está ocorrendo redução do suporte e que este método de preparação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em presença de aditivos, está favorecendo a redução do suporte. O consumo de hidrogênio para estes materiais, dado pela relação  $[\text{H}_2]/\text{Co}$ , foi de 1,8, valor superior ao valor teórico de 1,33, relativo à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ , significando um consumo adicional de  $\text{H}_2$ , gasto na redução do suporte ou, ainda, na redução de resíduos de  $\text{NO}_3^-$  do sal precursor [16].

### 3.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Para confirmar a existência de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ , os catalisadores 5%  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  CoI, CoII, CoIII, CoIV e o comercial, CoC, foram analisados por DRS (figura 3).

Figura 3. Espectros de DRS dos catalisadores 5% $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  CoI, CoII, CoIII, CoIV e CoC.



O espectro do catalisador comercial (CoC) apresenta bandas em 477, 731, 1332 e 1530 nm, que corresponderiam ao  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico e ao  $\text{Co}^{3+}$ , octaédrico. O espectro do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mássico [9] apresentou uma banda em 460nm. Pode-se supor que a banda de CoC a 477 nm possa ser atribuída à espécie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , encontrando-se deslocada para mais alto valor por forte ligação com o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Nos catalisadores CoI, CoII, CoIII e CoIV, foram observadas bandas a 556, 570, 541 e 550nm, respectivamente, que foram atribuídas à redução do  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  [10]. Estes resultados são concordantes com os de TPR, uma vez que o catalisador CoII, de maior temperatura de redução, é o que possui banda de maior  $\lambda$ , em 570 nm. Além disso, a comparação dos espectros mostrou que a banda característica das espécies  $\text{Co}^{3+}$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [10], a 730 nm, está deslocada também para maiores valores de  $\lambda$  a 758, 758, 752 e 751 nm, respectivamente.

### 3.2.5 Quimissorção de $\text{H}_2$

A tabela 4 apresenta os resultados de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores comerciais CoC e CoA e dos catalisadores CoI e CoIII.

Tabela 4. Resultados de Quimissorção ( $T_r=573\text{K}$ )

5% Co/suporte	Suporte	Solvente	Q $\text{H}_2$ ( $\mu\text{moles}$ ) Total	Q $\text{H}_2$ ( $\mu\text{moles}$ ) Reversível	Q $\text{H}_2$ ( $\mu\text{moles}$ ) Irreversível
CoC	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (com)	-----	46,0	27,5	18,5
CoI	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (p.s)	-----	17,6	12,0	5,6
CoIII	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (p.et)	etanol	12,5	0,0	12,5
CoA	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-----	34,9	26,9	8,0

p.s-precipitado sem solvente; p.et-precipitado em presença etanol; com-comercial.

A comparação do catalisador comercial, CoC, com aquele preparado por precipitação, CoI, ambos reduzidos a 573K, mostra que os valores de quimissorção total e irreversível foram modificados pelo método de preparação. Além disso, a presença do solvente,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , modificou o catalisador final, uma vez que ocorreu um decréscimo da quantidade total de  $\text{H}_2$  quimissorvido e a quimissorção total (1ª isoterma) coincidiu com a quimissorção irreversível (2ª isoterma).

Os sólidos CoC e CoI, reduzidos a temperatura mais alta, 673K, não apresentaram quimissorção de  $\text{H}_2$ . Suas isotermas totais e as irreversíveis foram coincidentes e passam pela origem. Assim, o aumento da temperatura de redução de 573K para 673K indicou um possível estado SMSI, apesar da baixa temperatura de redução. Este comportamento também foi observado por Ko *et alii* [17], para catalisadores de Ni /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; estes autores propuseram também a redutibilidade do suporte.

Os valores de diâmetro de partícula metálica ( $d_p\text{Co}$ ), a área metálica ( $S_M$ ) e a dispersão (%D) dos catalisadores de  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram comparados aos do  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CoA), conforme mostra a tabela 5.

Tabela 5. Resultados dos Parâmetros Calculados na Quimissorção de  $\text{H}_2$  ( $T_{red}=573\text{K}$ ).

Catalisadores		$S_M$	%D	$d_p\text{Co}$
Co C	$\text{QH}_2\text{T}$	3,67	10,79	9,27
	$\text{QH}_2\text{IR}$	2,19	6,45	15,5
CoI	$\text{QH}_2\text{T}$	1,40	3,93	25,4
	$\text{QH}_2\text{IR}$	0,94	2,68	37,3
Co III	$\text{QH}_2\text{T}$	0,99	2,85	35,0
	$\text{QH}_2\text{IR}$	0,99	2,85	35,0
CoA	$\text{QH}_2\text{T}$	42,4	4,57	21,8
	$\text{QH}_2\text{IR}$	9,8	1,10	95,9

Os diâmetros médios das partículas metálicas ( $d_p\text{Co}$ ) dos catalisadores CoC e CoI, calculados a partir da quantidade adsorvida irreversivelmente, são maiores, de um fator de 1,5 e de um fator de 4,5, respectivamente, quando comparados aos do catalisador CoA. Estes resultados confirmam aqueles observados na literatura para os catalisadores  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  cujo suporte era de grau ótico [10].

O catalisador CoIII apresentou tamanho de partícula de 35 nm, valor igual àquele do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calculado em catalisadores de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CoA) [9]. Este resultado vem corroborar aqueles verificados por DRS.

Foi observado, ainda, que os catalisadores CoI e CoIII apresentaram um decréscimo da área metálica e aumento do tamanho de partícula, quando reduzidos a 573K. Este comportamento pode ser, provavelmente, devido à sinterização ou ao efeito de interação metal-suporte (SMSI) [9].

#### 4. CONCLUSÃO

- A polimerização do pentóxido de nióbio (óxidoI), preparado em presença de metanol, parece dificultar a redução do catalisador metálico (CoI).
- A presença de aditivos durante a preparação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modificou as propriedades texturais do catalisador metálico.
- A presença de aditivo favoreceu a redução do suporte, conforme mostrado pelos resultados de TPR e DRS.
- A formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cristalino, nos catalisadores metálicos, decresce com o aumento do tamanho da cadeia de álcool usado na preparação do suporte.
- O estado SMSI foi estabelecido para os catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, reduzidos a baixas temperaturas, isto é, a 573K.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. RWEL, R. C. e BARTHOLOMEW, C. H., "Effects of Support and Dispersion on the CO Hydrogenation Activity / Selectivity Properties of Cobalt", *Journal of Catalysis*, 85, 78-88, 1984.
2. FU, L. e BARTHOLOMEW, C. H., "Structure Sensitivity and its Effects on Product Distribution in on Hydrogenation on Cobalt/Alumina", *Journal of Catalysis*, 72, 376-387, 1985.
3. ZOWTIK, J. M. e BARTHOLOMEW, C. H., "The Kinetics of H<sub>2</sub> Adsorption on and Desorption from Cobalt and the Effects of Support Thereon", *Journal of Catalysis*, 83, 107-120, 1983.
4. REUEL, S. C. e BARTHOLOMEW, C. H., "The Stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO Adsorption on Cobalt: Effects of Support and Preparation", *Journal of Catalysis*, 85, 63-88, 1984.
5. JOHNSON, T. M., "Como se Utilizam as Armas do Inimigo", *Seleções do Reader's Digest*, 62, nov. 1984.
6. VANNICE, M. A., "The Catalytic Synthesis of Hidrocarbons from H<sub>2</sub>/CO Mistures over The Group VIII Metals. I- The Specific Activites and Product Distributions of Supported Metals", *Journal of Catalysis*, 37, 449-461, 1975.
7. STORCH, H. H., GOLUMBIC, N. e ANDERSON, R. B., "The Fischer-Tropsch and Related Syntesis", John Wiley & Sons Inc., New York, 610, 1951.
8. PHADKE, M. D. e KO, E. I., "Co Hydrogenation over Niobia-Supported Iron Catalysts", *Journal of Catalysis*, 100, 503-506, 1986.
9. SILVA, R. R. C. M., "Estudo do Efeito SMSI em Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Síntese de Fischer-Tropsch", Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, 1992.
10. SOARES, R. R., "Estudo das Fases de Óxido de Cobalto nos Catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, 1994.

11. WHITE, A., WALPOLE, A., HUANG, Y. e TRIMM, D. L., *Applied Catalysis*, 56, 187-196, 1989.

12. TORRÊS, E. F., "Controle das Propriedades Texturais e Superficiais do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", Tese de Mestrado, IME, Rio de Janeiro, 1994.

13. LIMA, A. L. S. e VILLANOVA, A. A. C., "Efeito do Método de Preparação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no Catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Utilizado na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)", Projeto de Fim de Curso, IME, Rio de Janeiro, 1994.

14. TUNG, H. C., YEH, C. T. e HONG, C. T., "Effects of Cobalt Loading on the Properties of Alumina Supported Cobalt Oxide", *Journal of Catalysis*, 122, 211-216, 1990.

15. GONZALEZ, W. A., "Propriedades Físico-Químicas e Catalíticas do Pentóxido de Nióbio Preparado por Diferentes Métodos", Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro, 1990.

16. SOARES, R. R., "Effects of Preparation Method on 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Fischer-Tropsch Syntesis (FTS)", *Catalysis Today*, 161, 361-370, 1993.

17. KO, E. J., HUPP, J. M. e WAGNER, J. J., "Ethane Hydrogenolysis and Carbon Monoxide Hydrogenation over Niobia-Supported Nickel Catalysts. A Hierarchy to Rank Strong Metal-Support Interaction", *Journal of Catalysis*, 100, 315- 327, 1984.

ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANOL A FORMALDEIDO SOBRE CATALISADOR DE FERRO-MOLIBDÊNIO

· RICARDO LUÍS PICCOLI<sup>1</sup>

**RESUMO**

Aplicou-se, nesse trabalho, o formalismo de Hougen-Watson (baseado na teoria de adsorção de Langmuir e adaptada por Hinshelwood) para modelar a cinética da reação de oxidação seletiva de metanol a formaldeído, sobre o catalisador molibdato de ferro III. A equação cinética proposta aqui é baseada num mecanismo de reação levando em consideração a interação dos reagentes e produtos com a superfície do catalisador (Froment e Bischoff, 1991). O mecanismo de óxido-redução, proposto por Mars e van Krevelen em 1954, que considera o oxigênio do catalisador (lattice oxygen) participando diretamente da reação (mecanismo pelo qual ocorrem a maioria das oxidações sobre óxidos metálicos) será a base do mecanismo cinético aqui proposto. A partir desse mecanismo e da observação experimental, o formalismo cinético foi preparado e a equação cinética, baseada no modelo de LHHW, foi sugerida. A etapa controladora da reação (reação na superfície) também foi determinada com base nos resultados experimentais. Limitações difusionais internas e externas (de calor e massa) foram também acuradamente determinadas para a partícula catalítica e sua influência na velocidade de reação quantificadas.

**ABSTRACT**

The Hougen-Watson formalism, based on the Langmuir theory, was applied to model the selective oxidation reaction of methanol to formaldehyde over iron-molybdate catalyst. The kinetic equation proposed is based on a reaction mechanism which takes into account the interaction of reactants and products with the catalyst surface. The oxido-reduction mechanism, proposed by Mars and van Krevelen in 1954, which considers the oxygen of the catalyst (lattice oxygen) participating directly of the reaction, will be the base of the kinetic mechanism here proposed. Starting from this kinetic mechanism (Piccoli, 1992) and the experimental observation, the kinetic equation was proposed, based on the LHHW theory. The rate determining step (surface reaction) was also determined based on experimental results. External and internal diffusional limitations (heat and mass) were also accurately determined.

**1. INTRODUÇÃO**

Embora existam alguns trabalhos sobre oxidação de metanol a formaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio, os aspectos cinéticos da reação ainda são muito escassos, com poucos trabalhos publicados, especialmente quando se considera as interações dos reagentes e produtos da reação com a superfície do catalisador. A importância comercial do formaldeído como base de diversos produtos químicos justifica um aprofundamento nesse estudo. Considere-se, também, que o uso do catalisador a base de ferro-molibdênio vem substituindo, com grandes vantagens econômicas, o antigo processo com catalisador de prata.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

Os experimentos para o levantamento de dados foram feitos em um reator tubular de leito fixo (reator integral), em condições adequadas para aproximar o regime de plug flow, nas instalações do Laboratorium voor Petrochemische Techniek da Rijksuniversiteit Gent, Bélgica (Piccoli, 1992) com os resultados apresentados no item 3. O catalisador de ferro-molibdênio ( $Fe_2(MoO_3)_4$ ) foi também preparado pelo autor, utilizando técnicas de precipitação, sendo caracterizado na mesma Universidade (Piccoli, 1992).

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

**3.1. OBTENÇÃO DOS DADOS**

Da literatura disponível sobre essa reação, observa-se claramente que existem muitos trabalhos sobre mecanismo (Chung et al, 1985a, 1985b, 1988; Busca, 1989; Busca et al, 1980, 1987; Niwa et al, 1981, 1992; Ai, 1978; Machiels, 1982, 1986; Windes et al, 1991) enquanto poucos se preocupam com a cinética (Mars e van Krevelen, 1954; Jiru et al, 1968; Santacesária e Morbidelli, 1981). Mesmo assim são poucos os trabalhos que consideram o fenômeno de superfície na modelagem cinética. Recentemente um excelente trabalho sobre mecanismo e cinética foi realizado por Lafyatis et al (1994) usando um reator TAP.

<sup>1</sup>Ricardo Piccoli é engenheiro químico da COPESUL-Cia Petroquímica do Sul (Triunfo-RS)

No presente trabalho, os dados foram levantados para uma larga faixa de operação, sempre considerando as propriedades do catalisador. O mecanismo proposto para essa reação está apresentado na tese de Piccoli (1992) e será apresentado ao longo desse trabalho.

**3.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

A obtenção de dados precisos para a modelagem cinética desse sistema reacional não pode ser considerada uma tarefa fácil devido, principalmente a:

- desativação acelerada do catalisador
- reações paralelas devido a desativação do catalisador
- instabilidade de operação a altas razões metanol/oxigênio
- alta exotermicidade da reação
- reações paralelas pós reator (tubo metálico do efluente)

A fim de eliminar esses problemas, vários testes foram feitos prestando especial atenção às propriedades do catalisador e assegurando condições de operação adequadas. Os testes realizados visavam obter as seguintes informações:

- analisar a estabilidade do catalisador
- checar o mecanismo de óxido-redução
- observar reações paralelas
- modelar a cinética da reação
- verificar e quantificar resistências difusionais e sua influência na cinética

Assim, após definição de mecanismo, obtenção de catalisador e condições de operação estáveis, análise da influência do oxigênio da rede (lattice), eliminação de reações paralelas e identificação/eliminação das resistências difusionais tanto externas como internas (Piccoli, 1992) os seguintes testes foram realizados para a modelagem cinética.

**3.2.1. Influência do Oxigênio**

Figura 1 abaixo claramente mostra que o oxigênio tem influência na taxa de reação somente quando em baixas pressões. Esse comportamento foi observado também por Evmenenko e Gorokovastkii (1969, 1970). Uma breve análise desse resultado sugere que para baixas pressões de metanol o mecanismo de óxido redução não é afetado, havendo influência gradativa do oxigênio. O aumento da pressão parcial de oxigênio faz que o estado de oxidação do catalisador aumente até atingir o steady state a partir do qual a velocidade de oxidação depende apenas da velocidade de óxido redução, não dependendo mais do teor do oxigênio.

**3.2.2. Influência da água**

De acordo com a Figura 2 abaixo, a água tem um forte efeito de adsorção sobre esse catalisador, inibindo a reação devido a adsorção competitiva. Isso foi observado também por Pernicone (1968).

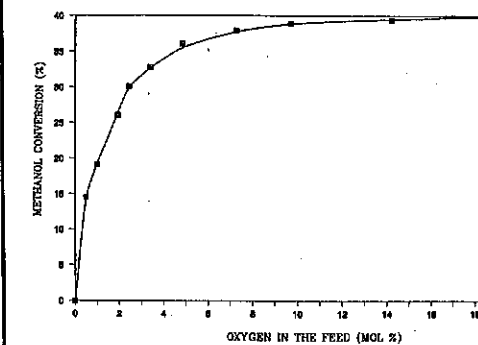


Figura 1. Influência do Oxigênio na taxa de reação

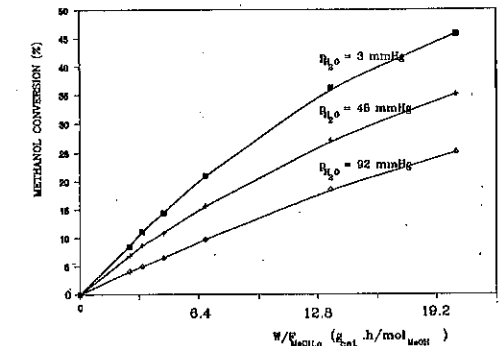


Figura 2. Influência da água na taxa de reação

### 3.2.3. Influência da pressão

Operou-se numa faixa de pressão muito estreita (de 1 a 2 bar) não observando-se variação significativa de conversão para essa faixa.

### 3.2.4. Influência da temperatura

A influência da temperatura é mostrada nas figuras 3 e 4. Dessa influência serão obtidas as constantes de Arrhenius.

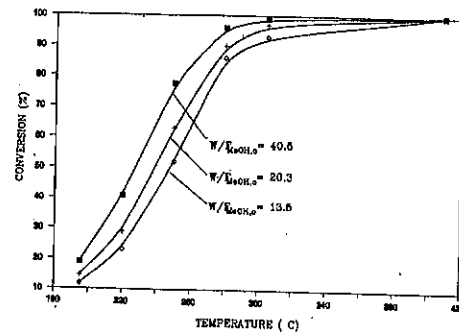


Figura 3. Influência da temperatura na taxa de reação

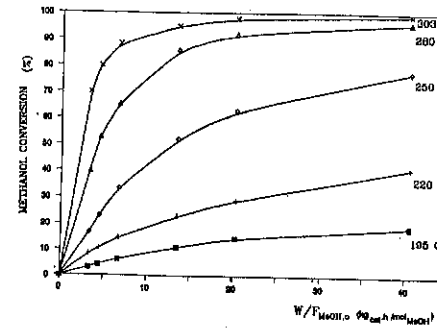


Figura 4. Influência da temperatura e tempo de residência

### 3.2.5. Sub-produtos

As reações paralelas acontecem, nesse sistema, para as seguintes condições:

- catalisador desativado
  - alta temperatura
  - alto tempo de residência
- conforme pode ser observado pelas Figuras 5 e 6 e 7 abaixo

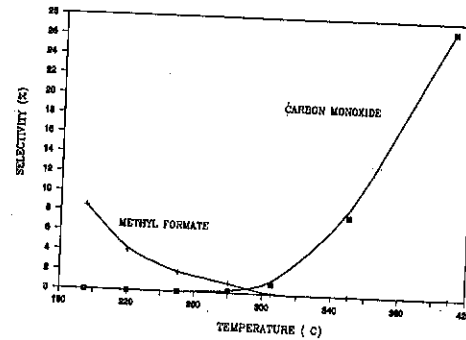


Figura 5. Influência da temperatura no aparecimento de metil formato e monóxido de carbono

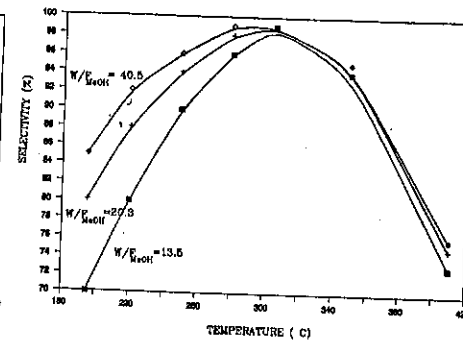


Figura 6. Influência da temperatura na seletividade

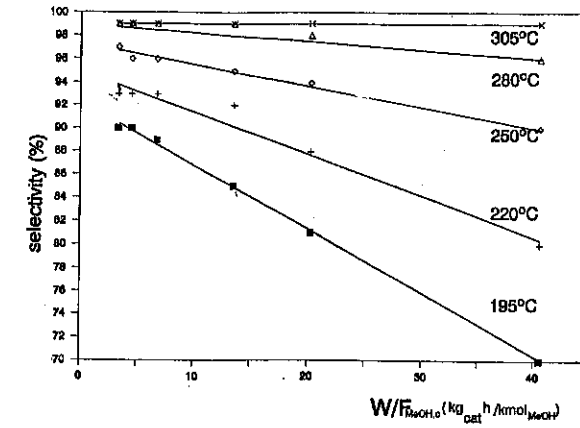


Figura 7. Influência do tempo de residência na seletividade

### 3.3. MODELAGEM CINÉTICA

Baseado no mecanismo proposto para a reação conforme Figura 8 abaixo (Piccoli, 1992) o mecanismo cinético da Figura 9 é proposto.

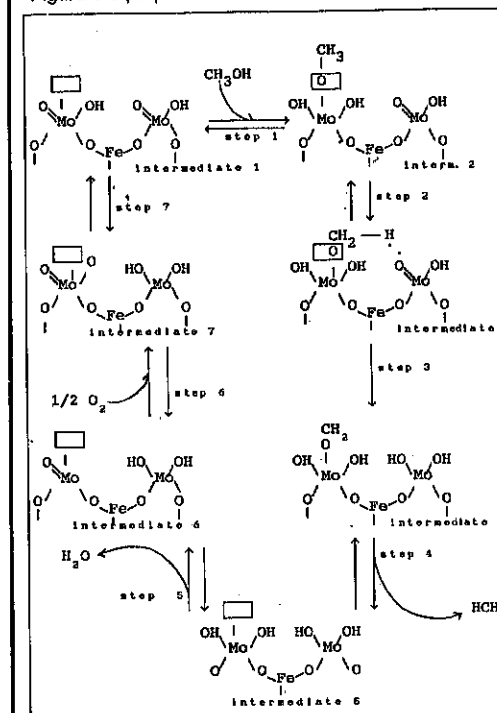


Figura 8. Mecanismo molecular proposto

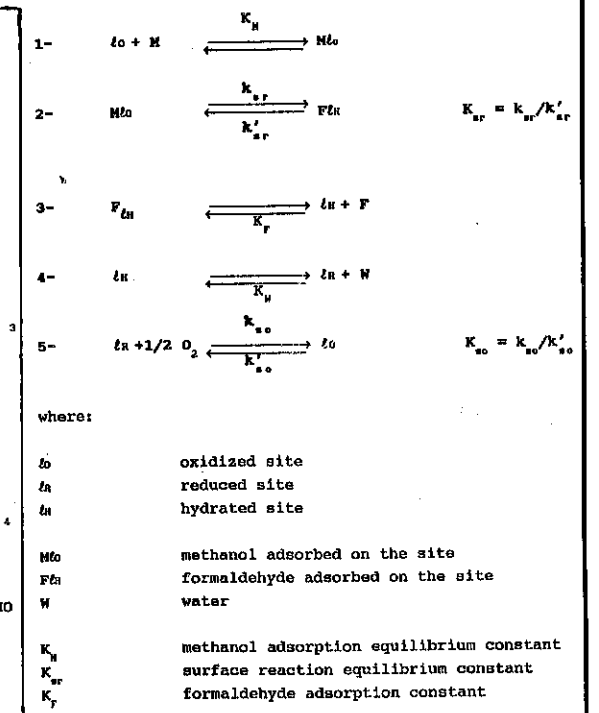


Figura 9. Mecanismo cinético (kinetic network) proposto

Assim, considerando a reação de superfície como a etapa determinante, a seguinte equação é proposta:

$$r = \frac{k_{sr} \cdot K_M \cdot p_M \cdot K_{SO} p_{O_2}^{0.5}}{1 + (1 + K_M p_M) \cdot K_{SO} p_{O_2}^{0.5} + (1 + K_F p_F) \cdot K_W p_W} \quad (1)$$

Após algumas manipulações algébricas, a equação acima pode ser escrita como:

$$r = \frac{k_{sr} \cdot K_M \cdot p_M}{\frac{1}{K_{SO} p_{O_2}^{0.5}} + 1 + K_M p_M + (1 + K_F p_F) \cdot \frac{K_W p_W}{K_{SO} p_{O_2}^{0.5}}} \quad (2)$$

O termo KF foi considerado não significativo, reduzindo a equação a:

$$r = \frac{k_{sr} \cdot K_M \cdot p_M}{\frac{1}{K_{SO} p_{O_2}^{0.5}} + 1 + K_M p_M + \frac{K_W p_W}{K_{SO} p_{O_2}^{0.5}}} \quad (3)$$

onde  $K_M$ ,  $K_W$ ,  $K_F$  e  $K_{SO}$  são as constantes de adsorção de metanol, água, formaldeído e oxigênio respectivamente. Idem para a pressão parcial de cada componente.

Considerando a reação de superfície como etapa determinante (etapa 2), de acordo com Yang e Hougen (1950, In Froment and Bischoff, 1990) no início da reação, quando a concentração dos produtos é zero, a taxa de reação, pode ser escrita como:

$$r = \frac{k_{sr} K_M p_M}{(1 + K_M p_M)} \quad (4)$$

Se  $K_M$  é muito maior que 1, a equação pode ser simplificada para uma constante:

$$r_{sr} = k_{sr} \quad (5)$$

Isso significa que se  $K_M p_M$  é muito maior que 1, a taxa de reação, no início, é independente da pressão de metanol. Alguns teste foram realizados, obtendo-se o resultado da figura 9 abaixo

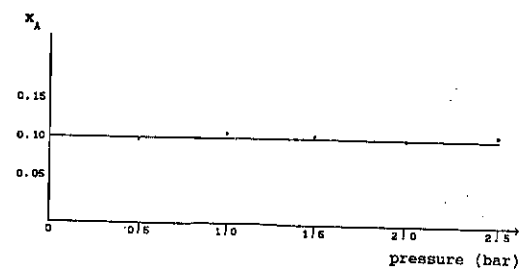


Figura 10. Influência da pressão na taxa inicial da reação

O resultado da Figura 10 acima confirma que o etapa controladora pode ser a reação de superfície.

### 3.5. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS

O método de Marquadt foi utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos da reação, a qual apresenta apenas uma resposta (single response) devido a alta seletividade do catalisador (> 99%). A taxa de desaparecimento de metanol foi calculada utilizando um algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem, comparando com resultados experimentais ao longo do reator integral conforme Froment e Bischoff, (1991).

O teste-F foi utilizado para testar a significância estatística dos parâmetros calculados. O intervalo de confiança de cada parâmetro foi também calculado utilizando o teste-t. Os resultados obtidos mostram que a equação cinética levantada é perfeitamente adequada e os parâmetros cinéticos significativos, em excelente concordância com os dados experimentais conforme Figuras 11 a 15 e Tabela I abaixo. O formalismo de Hougen-Watson aqui aplicado não é encontrado em outros trabalhos da literatura disponível para essa reação. Todos os trabalhos cinéticos fazem uso da antiga equação proposta por Mars e van Krevelen.

Confidence intervals of the parameters

T (K)	Parameter	t-test	Confidence Interval
468	k	4.26	0.0153 ± 0.008
	$K_H$	26.52	25.0 ± 2.10
	$K_W$	141.52	1480 ± 23.3
	$K_{SO}$	34.94	8.0 ± 0.51
493	k	17.21	0.0848 ± 0.011
	$K_H$	10.90	13.6 ± 2.78
	$K_W$	108.10	820 ± 16.9
	$K_{SO}$	34.49	4.8 ± 0.31
523	k	13.07	0.3520 ± 0.06
	$K_H$	13.39	9.20 ± 1.53
	$K_W$	32.94	204 ± 13.8
	$K_{SO}$	35.87	3.22 ± 0.20
553	k	64.35	2.0222 ± 0.07
	$K_H$	9.80	5.41 ± 1.23
	$K_W$	49.51	90 ± 4.05
	$K_{SO}$	21.32	2.01 ± 0.21
578	k	60.63	3.8101 ± 0.14
	$K_H$	8.77	3.86 ± 0.98
	$K_W$	23.90	28 ± 2.61
	$K_{SO}$	23.23	1.46 ± 0.14

Experimental points and predicted values for 578 K

W/F <sub>MeOH,0</sub>	$x_{exp}$	$x_{pred}$
0	0	0
3.36	0.650	0.662
4.71	0.731	0.745
6.75	0.841	0.828
13.50	0.962	0.946
20.26	0.985	0.982
40.51	0.995	0.999

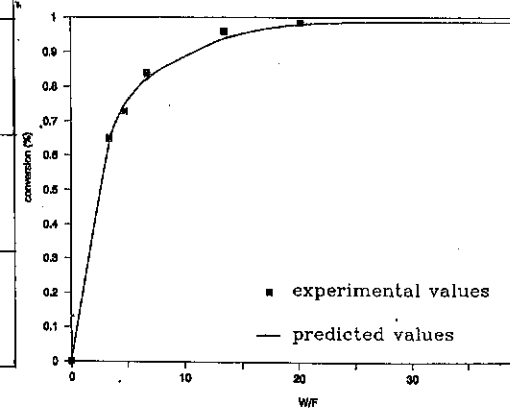


Tabela 1. Valores e intervalos de confiança dos parâmetros

Figura 11. Valores experimentais e simulados para 578 K

Experimental points and predicted values for 523 K

$W/F_{H_2O,0}$	$x_{exp}$	$x_{pred}$
0	0	0
3.36	0.167	0.182
4.71	0.231	0.240
6.75	0.333	0.311
13.50	0.520	0.500
20.26	0.630	0.620
40.51	0.810	0.830

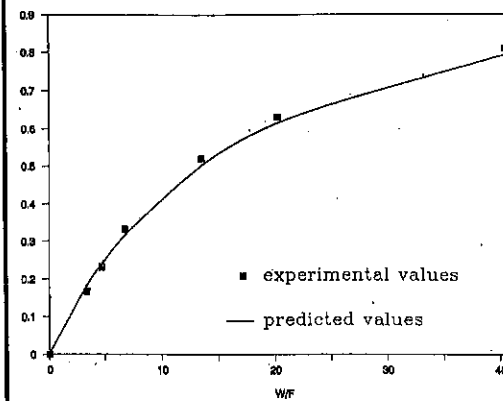


Figura 12. Valores experimentais e simulados para 523 K

Experimental and predicted values of conversion using parameter above calculated for 468 K

$W/F_{H_2O,0}$	$x_{exp}$	$x_{pred}$
0	0	0
3.36	0.033	0.032
4.71	0.042	0.044
6.75	0.064	0.060
13.50	0.100	0.103
20.26	0.137	0.138
40.50	0.219	0.218

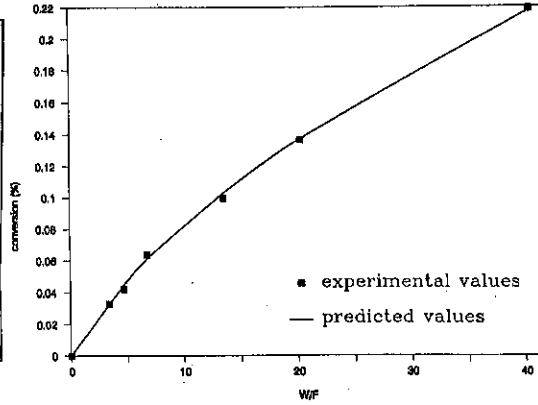


Figura 13. Valores experimentais e simulados para 468 K

#### CONCLUSÃO

Esse trabalho contribui para um amplo conhecimento da reação de oxidação de metanol a formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio, nos aspectos de mecanismo e cinética. Os fenômenos mais significantes que ocorrem nesse sistema catalítico e que influenciam no modelo cinético são a forte adsorção dos reagentes (principalmente água) e a oxido-redução do catalisador. O formalismo de Hougen-Watson (LHHW) aqui aplicado apresenta-se como uma excelente ferramenta para a modelagem cinética, respeitadas as condições específicas desse sistema catalítico. Os resultados obtidos para o modelo cinético são compatíveis com os resultados experimentais.

#### BIBLIOGRAFIA

- Ai, M., "Catalytic activity for the oxidation of methanol and the acid-base properties of metal oxides", *J. Catalysis* 54, 426-35 (1978)
- Busca, G., "On the mechanism of methanol oxidation over vanadia-based catalyst: FTIR study of the adsorption of methanol, formaldehyde and formic acid on vanadia and vanadia-silica", *J. Mol. Cat.* 50, 241-9 (1989)
- Busca, G., Elmi, A.S., Forzatti, P., "Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium oxide-titanium oxide catalyst: a FTIR and flow reactor study", *J. Phys. Chem.* 91, 5263-69 (1987)
- Busca, G., Lorenzelli, V., "Infrared study of methanol, formaldehyde and formic acid adsorbed on hematite", *J. Catalysis* 66, 155-61 (1980)
- Chung, J. S., Miranda, R., Bennet, C.O., "Study of methanol and water chemisorbed on molybdenum oxide", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81, 19-36 (1985)
- Chung, J. S., Bennet, C.O., "On the shift of the CH stretching bands of methoxy groups chemisorbed on metal oxides", *J. Catalysis*, 92, 173-6 (1985)
- Chung, J. S., Miranda, R., Bennet, C.O., "Mechanism of partial oxidation of methanol over  $MoO_3$ ", *J. Catalysis* 114, 398-410 (1988)
- Evmenenko, N. P., Gorokhovatskii, Ya.B., "Kinetics of the oxidation of methanol on an iron-molybdenum catalyst", *Kinetika i Kataliz* 11, 1, 130-34 (1970).
- Evmenenko, N. P., Gorokhovatskii, Ya.B., "Kinetics of methanol oxidation at a ferromolybdenum catalyst", *Kinetika i Kataliz* 10, 6, 1299-304 (1969).
- Froment, G.F., Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", 2nd. edition, 1991, John Wiley, New York.
- Jiru, J., Wichterlova, B., Krivanek, M., Novakova, J., "Nature of active sites on an Fe-Mo catalyst for methanol oxidation", *J. Catalysis* 11, 182 (1968)
- Lafyatis, D.S., Creten, G., Froment, G., "TAP reactor study of the partial oxidation of methanol to formaldehyde using an industrial Fe-Cr-Mo oxide catalyst", *Appl. Cat.* 120, 85-103 (1994)
- Machiels, C.J., Sleight, A.W., "Kinetic isotope effect in the selective oxidation of methanol to formaldehyde over some molybdate catalysts", *J. Catalysis* 76, 238-9 (1982)
- Machiels, C.J., Cheng, W.E., Chowdhry, U., Farneth, W.E., Hong, F., McCarron, E.M., Sleight, A.W., "The effect of the structure of molybdenum oxides on the selective oxidation of methanol", *Appl. Cat.* 25, 249-56 (1986)
- Mars, P., van Krevelen, W., "Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalyst", *Spec. suppl. Chem. Eng. Sci.* 3, 41-9 (1954)
- Niwa, N., Yamada, H., Murakami, Y., "Mechanism of methanol oxidation over oxide catalysts containing  $MoO_3$ ", *J. Catalysis* 134, 331-39 (1992)
- Niwa, N., Yamada, H., Murakami, Y., "Activity for the oxidation of methanol in a molybdena monolayer supported on tin oxide", *J. Catalysis* 134, 331-39 (1992)
- Pernicone, N., Lazzarin, F., Lanzavecchia, G., "The effect of water on the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde", *J. Catalysis* 10, 83-91 (1968)
- Piccoli, R.L., "Kinetic Study of Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde on Iron Molybdate Catalyst", tese de mestrado, Rijksuniversiteit Gent (Bélgica), 1992
- Santacesaria, E., Morbidelli, M., "Kinetics of the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde", *Chem. Eng. Sci.* 36, 909-18 (1981)
- Windes, L.C., Schwerdock, M.J., Ray, H., "Steady state and dynamic modeling of a packed bed reactor for the partial oxidation of methanol to formaldehyde", *Chem. Eng. Comm.* 78, 1-43 (1989).

SUORTE  $AlNbO_4$ : NOVA ROTA SINTÉTICA, E APLICAÇÃO À  
OXIDAÇÃO DO O-XILENO

.Paulo Roberto da S. Medeiros<sup>1</sup>  
.Paulo Gustavo P. de Oliveira<sup>1</sup>  
.Jean-Guillaume Eon<sup>2</sup>

**RESUMO:**

Um novo método de preparação do suporte  $AlNbO_4$  foi desenvolvido via precipitação, por adição simultânea de uma solução de nitrato de alumínio e hexaniobato de potássio. O estudo por DRX, XPS, ATG-ATD e UV-DRS mostra que a fase é formada com uma estequiometria superficial próxima a ideal. Pela técnica de ancoragem de  $VOCl_3$ , foram imobilizadas espécies  $VO_x$  sobre esta fase. O catalisador foi avaliado na reação de oxidação do o-xileno.

**ABSTRACT:**

A new synthesis route for  $AlNbO_4$  oxides is reported. The support is precipitated by simultaneous addition of aluminium nitrate and potassium hexaniobate. Characterization by XRD, XPS, TGA-DTA and UV-DRS show that the phase is obtained with a nearly stoichiometric superficial composition. Vanadium oxides species have been grafted on this oxide from  $VOCl_3$  solutions. The catalyst has been studied by o-xylene oxidation.

**1. INTRODUÇÃO:**

O niobato de alumínio tem-se revelado um suporte interessante para catalisadores a base de óxidos de vanádio<sup>1,2</sup>. A metodologia de preparação empregada nos trabalhos anteriores, via complexos oxálicos, tem fornecido sólidos com um excesso de alumínio superficial em relação ao nióbio. O alumínio está possivelmente presente na forma de pequenas áreas de alumina amorfa distribuídas na superfície do novo suporte.

Considerando por um lado, que as propriedades catalíticas dos óxidos de vanádio são determinadas pelas características ácido-básicas do suporte assim como pela estrutura cristalográfica deste, e que por outro lado, as propriedades esperadas do niobato de alumínio são próximas daquelas do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), óxido de superfície praticamente neutra, a presença de regiões contendo alumina com distribuição de sítios ácidos e básicos é obviamente desfavorável tanto a reação quanto ao estudo do novo material.

Este trabalho propõe uma nova rota de preparação de niobato de alumínio, visando a obtenção de uma superfície mais controlada (razão atômica  $Al/Nb = 1,0$ ) e um estudo das suas propriedades catalíticas na reação de oxidação do o-xileno de forma a comparar com o suporte  $TiO_2$ .

1 Divisão de Catálise - Instituto Nacional de Tecnologia

2 Instituto de Química - NUCAT - UFRJ

**2. EXPERIMENTAL:**

O precursor do suporte foi precipitado por adição de uma solução de nitrato de alumínio e de hexaniobato de potássio com pH constante ( $pH = 4,0$ ) a temperatura de 80°C. O sólido resultante foi seco a 80°C em estufa aerada e calcinado a 700°C por cinco horas sob fluxo de ar.

A estrutura do material foi estudada por difração de raios-X usando gerador Phillips PW 1830, um difratômetro Siemens tipo F e um tubo de cobalto Siemens FK60-10. A superfície do suporte foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) usando um aparelho Perkin Elmer.

Um estudo da decomposição do precursor foi realizado por análise térmica gravimétrica e diferencial (ATG-ATD), com o objetivo de determinar a melhor temperatura de calcinação, permitindo a cristalização do óxido sem perda de área específica. Um estudo por reflectância difusa no ultravioleta foi realizado com o aparelho Cary 5 da Varian para acompanhar a esfera de coordenação do nióbio durante a calcinação.

Um catalisador foi preparado por ancoragem superficial de cloreto de vanadila em atmosfera inerte.

As experiências de oxidação catalítica do o-xileno foram realizadas em um sistema clássico com reator de leito fixo e análise por cromatografia em linha, usando um cromatógrafo para a análise de hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos e anidridos e outro para a análise de CO e  $CO_2$ , conforme já descrito em trabalhos anteriores.<sup>3</sup>

**3. RESULTADOS:**

A análise química revelou uma razão atômica  $Al/Nb = 1,06$ .

Por difração de raios-X, foi confirmada a fase  $AlNbO_4$  (niobato de alumínio) sem a presença de impurezas cristalinas. A área BET foi de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ , adequada ao uso como suporte de catalisadores de oxidação seletiva.

Os resultados de XPS são mostrados na figura 1 e na tabela I. A análise indicou uma razão superficial  $Al/Nb = 1,08$  muito próxima da razão volumétrica. Estes dados mostram que a nova metodologia de preparação corrige o excesso de alumínio superficial observado na metodologia anterior<sup>1</sup>. O método de co-precipitação no entanto, não permite o controle da razão  $Al/Nb$  volumétrica: tentativas variando o pH e as diversas concentrações durante a co-precipitação estão sendo realizadas. Por outro lado, a amostra apresenta um teor relativamente elevado de potássio residual, mostrando a necessidade de etapas de lavagem. A posição dos picos Nb 3d<sub>5/2</sub> e Al 2p é compatível com os valores observados em trabalhos anteriores<sup>1,3</sup>. Observa-se também uma leve assimetria do pico O 1s (figura 1) característica de um baixo teor de hidroxilas superficiais.

As curvas da análise da decomposição termo-gravimétrica do precursor são mostradas na figura 2. Uma transformação endotérmica com perda de massa ocorre entre 28 e 128°C e é atribuída a uma reação de desidratação. Uma segunda transformação exotérmica sem variação de massa ocorre em torno de 800°C. O material inicial sendo amorfo, esta transformação deve ser atribuída à cristalização do óxido.

Os resultados das análises de espectroscopia UV-visível são mostradas na figura 3. Na mesma figura é apresentado o espectro obtido com o niobato de potássio,  $K_8Nb_6O_{19}$ , usado como matéria-prima. Foi observado que o espectro do precursor do niobato de alumínio, após co-precipitação e secagem apresenta características espectrais muito semelhantes ao sal hexaniobato, com bandas atribuídas a transferência de carga entre 200 e 300 nm e bem distintas da banda mais simples em 215 nm apresentada pelo niobato de alumínio cristalizado.

Os resultados catalíticos são mostrados na tabela II. O catalisador mostrou-se pouco ativo e seletivo.

TABELA I

Dados de XPS: Comparação das duas técnicas de preparação do suporte  $AlNbO_4$  calcinado a 700°C.

	Via complexos oxálicos <sup>a</sup>	Co-precipitação
Nb 3d5/2 (eV)	207,2 <sup>b</sup>	206,8
Al 2p (eV)	74,0	73,9
Al/Nb	1,18	1,08
K/Al	-	0,066
Al/O	0,25	0,263

a) Valores obtidos em trabalhos anteriores<sup>3</sup>

b) Valor calculado usando como referência C 1s (contaminação) em 284,5 eV.

TABELA II

Atividade Catalítica (T = 350°C)  
As condições operacionais são as mesmas usadas na referência<sup>(3)</sup>

SÓLIDO	Massa de Cat. (mg)	Conv (%)	Seletividade					carbono%
			OTH	OTOH	AF	FTD	CO <sub>2</sub>	Σ
VO <sub>x</sub> /AlNbO <sub>4</sub>	400	6,7	31,0	7,34	0,7	9,3	83,0	102,1

OTH = Orto-tolualdeído; OTOH = ácido o-toluico; AF = Anidrido Ftálico  
FTD = Ftalida

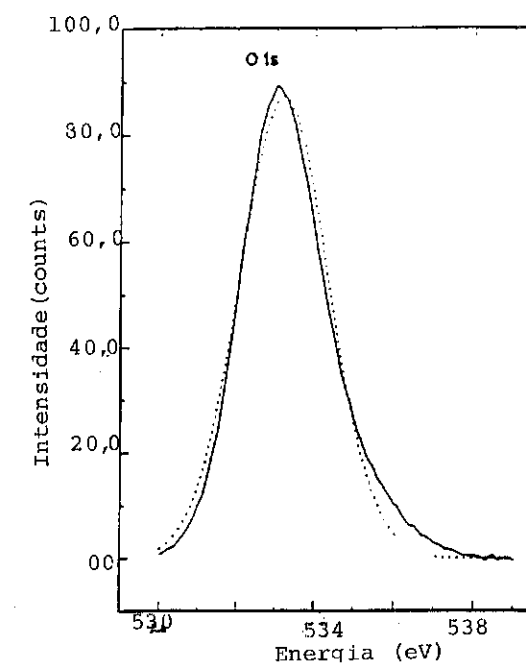


Figura 1 - Análise de XPS. Banda O 1s.

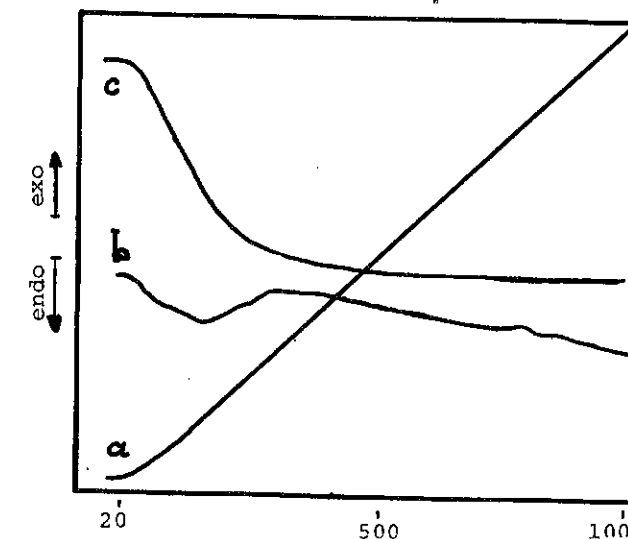


Figura 2 - Análise Térmica do precursor. a) Temperatura; b) ATD; c) ATG



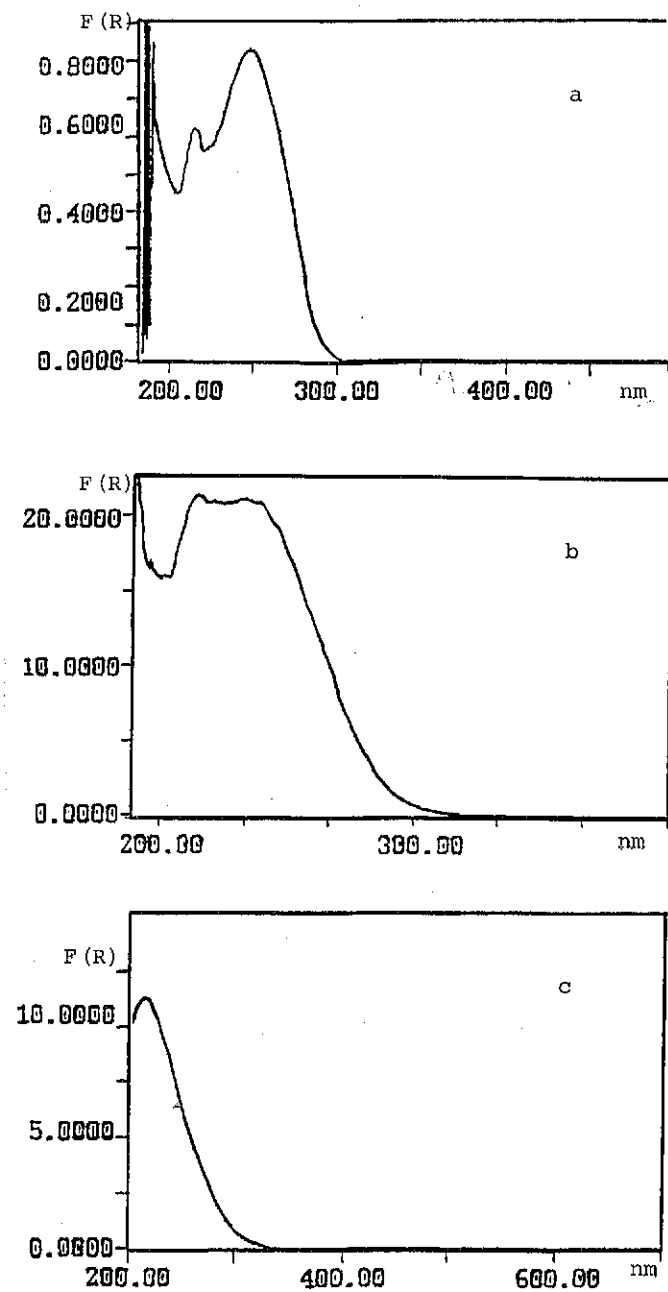


Figura 3 - UV-visível DRS. a) Hexaniobato de potássio; b) Precursor da fase  $\text{AlNbO}_4$ ; c) Fase  $\text{AlNbO}_4$

#### 4. DISCUSSÃO:

Os espectros de UV-visível do precursor e do sal de hexaniobato mostram uma grande diferença em relação ao óxido cristalizado. A sensibilidade das bandas de transferência de carga do tipo ligante-metal (o nióbio tem configuração  $d^0$ ) à estrutura do cátion já é conhecida nos casos de vanádio e molibdênio. A figura 3 mostra que o nióbio também apresenta esta sensibilidade e pode assim ser estudado por espectroscopia no ultravioleta visível. Nos dois casos conhecidos, a posição da banda depende da natureza do poliedro de coordenação e do grau de condensação do cátion. Os resultados obtidos no caso do nióbio, que só apresenta coordenação octaédrica, mostram que a banda de transferência de carga é deslocada para maior energia quando o cátion é isolado (caso do niobato de alumínio), generalizando a teoria construída a respeito do molibdênio.

A figura 3 mostra igualmente que após a precipitação, o precursor encontra-se na forma de hexaniobato, correspondendo à estrutura estável do nióbio em solução aquosa. Os resultados de ATD-ATG mostram assim que o hexaniobato precursor é decomposto a  $130^\circ\text{C}$  e encontra-se numa forma amorfa, cristalizando em temperatura próxima a  $800^\circ\text{C}$ .

Os resultados catalíticos confirmam resultados anteriores<sup>3</sup> onde baixos teores de vanádio depositados por mistura física, conferem um baixo desempenho para a oxidação do o-xileno. A baixa atividade observada pode ser atribuída, ao baixo teor de vanádio, inerente ao método de ancoragem ou a influência do suporte na definição das espécies  $\text{VO}_x$  imobilizadas. No entanto, a baixa seletividade em compostos orgânicos oxigenados, caracteriza uma estrutura de sítios favorável à oxidação total, evidenciando uma forte adsorção dos intermediários oxigenados. A comparação destes dados com resultados anteriores<sup>3</sup> permite concluir que a estequiometria superficial do suporte não é fator predominante e sim o teor de vanádio depositado que para esta reação deve ser igual ou superior a três monocamadas.

#### 5. BIBLIOGRAFIA:

- 1) P.G. Pries de Oliveira, F. Lefebvre, M. Primet, J.G. Eon e J.C. Volta - J. Catal. 130, 293-305 (1991).
- 2) P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon e J.C. Volta - J. Catal. 137, 257-266 (1992).
- 3) V.C. Almeida, J.C. Volta, J.G. Eon e P.G. Pries de Oliveira, Anais do 7º Seminário Bras. de Catal., pág. 502 - (1993) - Publ. IBP.

## PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE MAGNETITA DOPADA COM CROMO E COBRE

.Emerentino Brazil Quadro<sup>1</sup>  
 .Maria de Lourdes M.R. Dias<sup>2</sup>  
 .Adelaide Maria M. Amorim<sup>3</sup>  
 .Maria do Carmo Rangel<sup>4</sup>

## RESUMO

Foi estudado o efeito do cobre e do cromo nas propriedades texturais e catalíticas da magnetita, a partir da decomposição térmica do hidroxoacetato de ferro III, visando a produção de catalisadores de HTS na forma ativa. Observou-se que a presença desses dopantes conduz à formação de catalisadores mais ativos, com áreas superficiais mais elevadas e menos cristalinos, quando comparados aos óxidos puros. A amostra com razões molares Fe/Cu=35 e Fe/Cr=10 apresentou o melhor desempenho, com atividade superior ao catalisador comercial. Isto mostra que o método empregado é adequado e promissor para produzir esses materiais.

## ABSTRACT

With the aim to prepare HTS catalysts, in their active form, the role of copper and chromium on textural and on catalytic properties of magnetite was investigated in this work. Samples were prepared by heating chromium- and copper-doped iron(III)hydroxoacetates. It was found that the presence of these dopants leads to more active catalysts, with higher areas and low crystallinity degrees, as compared to plain solids. The best performance was shown by the sample with molar ratios Fe/Cu=35 and Fe/Cr=10, which was better than the commercial catalyst. It shows that the method used is a convenient way to produce these solids.

## 1. INTRODUÇÃO

A maior parte do hidrogênio, usado industrialmente, é produzida a partir de misturas gasosas, provenientes da reforma de gás natural ou

<sup>1</sup>Engenheiro Químico, aluno de mestrado do Instituto de Química da UFBA

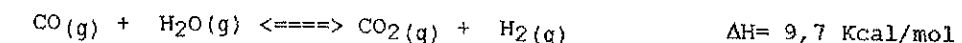
<sup>2</sup>Mestre em Química, Professor Adjunto da UFBA

<sup>3</sup>Doutor em Química, Professor Adjunto do Instituto de Química da UFBA

<sup>4</sup>Doutor em Química, Professor Adjunto do Instituto de Química da UFBA

nafta de petróleo. Entretanto, os óxidos de carbono formados nesses processos são venenos de diversos catalisadores, como por exemplo, dos sólidos usados na síntese da amônia e na maioria das reações de hidrogenação(1). Dessa forma, as plantas modernas de reforma de hidrocarbonetos convertem monóxido a dióxido de carbono, retém este último num absorvedor e purificam o gás de síntese, reduzindo a concentração dos óxidos de carbono a níveis de traços (1,2).

A conversão de monóxido a dióxido de carbono:



é reversível e moderadamente exotérmica, sendo favorecida a baixas temperaturas e excesso de vapor mas, para se obter velocidades de reação economicamente viáveis, são necessárias altas temperaturas. Por isso, nos processos industriais, essa reação é conduzida em dois estágios: o primeiro deles exige temperaturas superiores a 350°C (*high temperature shift*, HTS) e o segundo ocorre a temperaturas inferiores a 200°C (*low temperature shift*, LTS) (1,3,4).

Na reação de HTS, os catalisadores usados são óxidos de ferro contendo óxido de cromo e, mais recentemente, óxido de cobre. O óxido de cromo atua como promotor estrutural, inibindo a sinterização do sólido e aumentando a sua vida útil(2,5); o óxido de cobre aumenta a atividade e seletividade do catalisador, permitindo a sua atuação em condições mais severas de operação(5). Esses materiais são disponíveis comercialmente na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e são reduzidos *in situ* para formar a forma ativa (magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A mistura gasosa, usada nesse processo, contém monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, metano e argônio. A redução além da magnetita deve ser evitada, já que resulta na formação de ferro metálico, que pode catalisar a reação entre o monóxido de carbono e hidrogênio, para formar metano que, sendo altamente exotérmica, pode danificar o reator e o catalisador(4). Em plantas industriais, a formação do ferro metálico é evitada pela adição de grandes quantidades de vapor, aumentando os custos de produção. Dessa forma, é necessário se desenvolver catalisadores de HTS na forma ativa, de modo a evitar essa etapa de redução.

Neste trabalho, foi estudado o efeito do cromo e do cobre nas propriedades da magnetita, obtida a partir da decomposição de

hidroxoacetatos de ferro(III), HAF, com o fim de preparar catalisadores de HPS na forma ativa. Esse método de preparação, baseado em técnicas sol-gel(7), tem se mostrado vantajoso na produção de catalisadores contendo cromo (8,9) ou suportados em alumina ou sílica (10).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas seis séries de sólidos: (i) com razões molares Fe/Cu=55 e Fe/Cr=10; (ii) com Fe/Cu=35 e Fe/Cr=10; (iii) com Fe/Cu=55 e isenta de cromo; (iv) Fe/Cu=35 e isenta de cromo; (v) com Fe/Cr=10 e isenta de cobre e (vi) sem qualquer dopante. Em cada série, os materiais foram aquecidos a diferentes temperaturas e caracterizados, através de diversas técnicas. As amostras com razões Fe/Cu=55 e Fe/Cr=10 foram preparadas misturando-se soluções 1M de nitrato de ferro, 0,1M de nitrato de cromo e 0,02M de nitrato de cobre e adicionando-as, lentamente, a uma solução de hidróxido de sódio 6N, mantendo-se o sistema sob agitação. A solução coloidal formada foi centrifugada, o gel obtido foi lavado com água e, a seguir, com solução de acetato de amônio 5% (m/v). O sólido produzido foi aquecido, sob fluxo de nitrogênio (120 ml/min), durante 2h, nas temperaturas de 150, 200, 250, 300, 350 e 400°C. O mesmo procedimento foi usado na preparação das demais amostras.

Na análise do conteúdo de ferro total, usou-se um espectrofotômetro Coleman, mod. SP 295, na região do visível, tratando-se as amostras com ácido tioglicólico e citrato de amônio (11). Os teores de Fe(II) foram determinados por titulação com dicromato de potássio, usando-se difenilaminasulfonato de sódio como indicador (12). A determinação do conteúdo de cobre e de sódio foi feita por espectroscopia de absorção atômica, num aparelho Perkin-Elmer, mod.703, pelo método da adição padrão(13). Nas análises de carbono, empregou-se um analisador de carbono LECO, mod. 761-100L.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com um aparelho Shimadzu, mod. XD3A, usando-se radiação Cu-K $\alpha$  gerada a 30 KV e 20 mA e filtro de Ni. As áreas superficiais específicas foram medidas num instrumento da Micromeritics, mod. Digisorb 2600. Os espectros de absorção, na região do infravermelho, foram obtidos com um aparelho

Shimadzu, modelo IR 408, e pastilhas das amostras dispersas em brometo de potássio. Um microscópio JEOL, mod. JSM-T300, foi usado na obtenção das micrografias eletrônicas de varredura, operando entre 20 e 30 KV. As microanálises eletrônicas de raios-X foram conduzidas numa microsonda Noran, acoplada a um microscópio JEOL, mod. JSM-T300.

Para estudar o efeito dos dopantes na formação do catalisador (magnetita), a partir do precursor (HAF), foram feitos experimentos de análise térmica (DSC e TG), usando-se um instrumento Du Pont, mod. 9000. Foi usado um fluxo de nitrogênio de 100 ml/min e uma velocidade de aquecimento de 10 graus/min, desde a temperatura ambiente até 600°C.

Os catalisadores foram avaliados em teste microcatalítico, num reator de leito fixo, operando a 370°C e à pressão atmosférica. Em todos os experimentos, usou-se uma razão vapor/gás=0,6. A reação foi acompanhada analisando-se os produtos da reação com um cromatógrafo a gás CG-35, acoplado em linha com o reator. Após cada experimento, foi medida a razão Fe(II)/Fe(III), para avaliar a estabilidade da fase ativa, sob as condições da reação.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lavagem de géis, obtidos por hidrólise alcalina de sais de ferro, com solução de acetato de amônio, produz, após a secagem, um sólido caracterizado como hidroxoacetato de ferro (III), HAF, que, aquecido sob fluxo de nitrogênio, forma magnetita (7,8,10). Em concordância com esses resultados, o método de preparação, utilizado neste trabalho, produziu HAF; a presença de acetato nos sólidos foi confirmada por bandas de absorção a 1540 e 1420 cm<sup>-1</sup>, nos espectros de infravermelho, atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do ion carboxilato (14).

Em todos os casos, observou-se a formação da magnetita a partir de 250°C. A Figura 1 ilustra os difratogramas dos sólidos com Fe/Cu= 55, e isentos de cromo, em que pode-se notar um estreitamento e um aumento de intensidade dos picos de difração, à medida que a temperatura é aumentada; a 300°C, o sistema apresenta um padrão típico da magnetita (7,8). Os precursores contendo cromo produziram sólidos menos cristalinos, em relação ao óxido de ferro puro, mas a adição de

pequenas quantidades de cobre (Fe/Cu=55) provocou um aumento do grau de cristalinidade; entretanto, teores mais elevados desse metal (Fe/Cu=35) favoreceram a formação de materiais menos cristalinos. Isto pode ser atribuído às diferentes labilidades dos compostos de ferro, cromo e cobre.

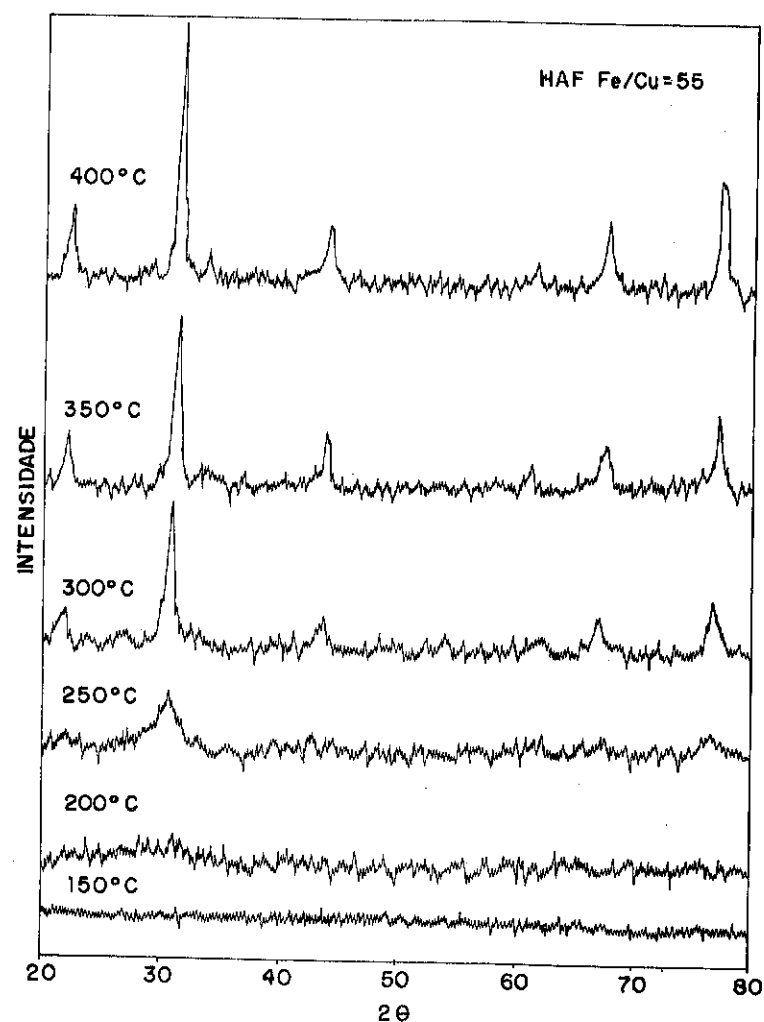


Figura 1. Difratoogramas de raios-X de (hidr)oxoacetatos de ferro III contendo cobre (Fe/Cu=55) aquecidos a diversas temperaturas

Observou-se que, durante a formação da magnetita, a redução do Fe(III) para Fe(II) é facilitada pela presença do cobre e dificultada pela de cromo; o efeito sinérgico desses dopantes facilita esse processo levando à formação de sólidos com razões Fe(II)/Fe(III) superiores ao valor estequiométrico da magnetita.

Os resultados de áreas superficiais específicas das amostras obtidas são mostradas na Tabela 1. Nota-se que os sólidos contendo cromo possuem áreas mais elevadas, o que está de acordo com o uso desse dopante como promotor estrutural (1-5). A presença de cobre favorece o processo de sinterização mas, em presença do cromo, esse processo é inibido.

Tabela 1. Resultados de área superficial específica de hidroxoacetatos de ferro (HAF) aquecidos a diferentes temperaturas. Amostra P: HAF puro; Amostra C55: com Fe/Cu=55; Amostra C35: com Fe/Cu= 35; Amostra CR: com Fe/Cr=10; Amostra CR55: com Fe/Cr=10 e Fe/Cu=55; Amostra CR35: Fe/Cr=10 e Fe/Cu=35

T (°C)	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)					
	P	C55	C35	CR	CR55	CR35
150	212	240	222	223	198	235
200	243	260	161	259	248	261
250	115	150	86	202	213	200
300	46	50	71	141	168	122
350	27	32	21	89	88	74
400	20	15	13	75	59	79

O desempenho dos catalisadores, obtidos a 400°C, é mostrado na Tabela 2. Pode-se notar que a presença e o aumento do teor de cobre aumentam a atividade catalítica dos sólidos e esse efeito é acentuado pela presença do cromo. Os valores da razão Fe(II)/Fe(III) dos catalisadores usados mostraram que os catalisadores obtidos sofrem redução, sob as condições da reação, mas isso não leva a uma perda na atividade catalítica.

Tabela 2. Atividade catalítica específica (a), área superficial específica (Sg), atividade catalítica por área (a<sub>s</sub>) e razão Fe(II)/Fe(III) de catalisadores obtidos por calcinação do HAF a 400°C

Amostra	a.10 <sup>3</sup> (mol/g.h)	Sg (m <sup>2</sup> /g)	a <sub>s</sub> .10 <sup>4</sup> (mol/m <sup>2</sup> .h)	Fe(II)/Fe(III)	
				(novo)	(usado)
P	8,42	20	4,2	0,43	0,55
C55	9,72	15	6,5	0,49	0,82
C35	11,7	13	9,0	0,51	0,91
CR	17,5	75	2,3	0,45	0,71
CR55	19,4	59	3,3	0,55	0,88
CR25	29,8	79	3,8	0,58	1,12

Os resultados mostraram que, nos sólidos obtidos por decomposição térmica do HAF, o cobre atua como promotor químico, aumentando a atividade intrínseca, enquanto o cromo atua como promotor estrutural, aumentando a área superficial. O efeito sinérgico desses dopantes explica o melhor desempenho apresentado pelo catalisador com Fe/Cu= 35 e Fe/Cr=10, em relação ao comercial (a=25,0.10<sup>-3</sup> mol/g.h). Isto indica que o método utilizado constitui uma alternativa promissora e conveniente para produzir catalisadores de HTS, na forma ativa.

#### 4. CONCLUSÕES

Aquecendo-se hidroxacetatos de ferro III, contendo cromo, cobre, ou ambos, sob nitrogênio e a diversas temperaturas, obtém-se magnetitas de diferentes áreas superficiais, graus de cristalinidade e atividades catalíticas em relação à reação de HTS. Observou-se que esses dopantes influenciam também a formação e o grau de redução dos óxidos de ferro formados. O cromo atua como promotor estrutural e o cobre como promotor químico; o efeito sinérgico dos metais conduz à formação de catalisadores com desempenho superior ao comercial.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Campbell, J.S. et al. Removal of Carbon Monoxide. In: Catalysis Handbook. London. Wolfe Scientific Books. 1970. p.97.
- (2) Newsome, D.S., Catal. Rev.-Sci. Eng. 21(2):275 (1980).
- (3) Bohlbros, H. An Investigation on Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide based Catalysts. Haldor Topsoe Research Laboratory. Gjellerup. Copenhagen. 1969. 2nd. ed. p.9.
- (4) Satterfield, C. N. Synthesis Gas and Related Processes. In: Heterogeneous Catalysis in Practice. New York. McGraw-Hill Book Company. 1980. ch.10. p.292, 301.
- (5) Chinchén, G.C.; Logan, R. H. & Spencer, M.S., Applied Catalysis, 12:89 (1984).
- (6) Topsoe Catalyst Catalog. High Temperature Shift Catalyst. 1992.
- (7) Abreu Filho, P. P.; Pinheiro, E. A.; Galembek, F. & Labaki, L.C. Reactivity of Solids, 3, 241 (1987).
- (8) Rangel, M. C. & Galembek, F. Effect of Chromium on Magnetite Formation. Catalysis Letters. (em revisão).
- (9) Rangel, M.C.; Quadro, E.B., Dias, M.L. & Paiva, J. A., Propriedades da Hematita dopada com Cobre e Cromo. Anais do XIV Simposio Iberoamericano de Catalis. Concepción, Chile. 1994.
- (10) Rangel, M. C. & Galembek, F. Journal of Catalysis, 145, 364 (1994).
- (11) Vogel, A.; Denney, R.; Jeffery, G.H. & Medham, J. Análise Inorgânica Quantitativa. 4ª ed. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Koogan S.A. 1987.
- (12) Alexeév, V. Análise Quantitativa. Porto. Lopes da Silva Editora. 1982.
- (13) Ohweiller, O.A. Fundamentos de Análise Instrumental. Editora Livros Técnicos e Científicos S.A. Rio de Janeiro. 1987.
- (14) Silverstein, R.M. Bassler, G. C. & Morrill, T.C. Espectrometria no Infravermelho. In: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara S.A. 3ª ed. 1979. p.88.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Fernando Galembek pelos experimentos de microscopia eletrônica e de difração de raios-X.

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS  
E DESEMPENHO DE CATALISADORES DO TIPO CuO-ZnO

• Maria del Carmen Aguirre<sup>1</sup>  
• Nádia Regina Camargo Fernandes Machado<sup>2</sup>  
• Lídia Chaloub Dieguez<sup>3</sup>

RESUMO:

Catalisadores Cu-Zn foram obtidos por coprecipitação de soluções de nitratos de Cu e Zn com carbonato de Na, nas composições 100/0, 50/50, 30/70, 5/95 e 0/100 % em peso de CuO/ZnO. Os precursores óxidos foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia de refletância difusa. Os catalisadores foram avaliados na reação de reforma do metanol e o desempenho comparado com um catalisador comercial. O catalisador 30/70 apresentou propriedades físico-químicas e atividade catalítica diferentes dos demais coprecipitados, havendo indicações de Cu<sup>+2</sup> formando uma fase com ZnO.

ABSTRACT

Cu-Zn catalysts were obtained by coprecipitation of Cu, Zn nitrate solutions with Na carbonate solution, on 100/0, 50/50, 30/70, 5/95, and 0/100% CuO/ZnO compositions. The resulting oxides from calcination treatment were analysed by diffuse reflectance spectroscopy and X-Ray diffraction. The catalysts were evaluated in steam reforming methanol reaction, and their performance were compared with a commercial catalyst. The catalyst 30/70 showed different physical-chemistry properties and catalytic activity as compared to the others catalysts, on that composition there are indications of Cu<sup>+2</sup> forming a phase with ZnO.

1. INTRODUÇÃO

Existem na literatura vários estudos envolvendo a produção do metanol e a busca de catalisadores adequados, em sua maioria tendo CuO-ZnO como componente ativo. Pela possibilidade do metanol substituir a gasolina em veículos automotivos, com pouca alteração nos motores, sua síntese merece atenção especial. Catalisadores do tipo Cu-Zn-M (M=Al, Cr) e Cu-Zn foram estudados(1), variando-se a composição, visando uma melhor compreensão da interação Cu-ZnO. Existem diferentes teorias sobre a

<sup>1</sup> Eng. Química, M.Sc., PEQ/DEQ/UEM.

<sup>2</sup> Eng. Química, M.Sc., Professora PEQ/DEQ/UEM.

<sup>3</sup> Eng. Química, D.Sc., Professora NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.

função de cada componente no catalisador. A mais aceita é a de que o cobre encontra-se disperso ou solubilizado no ZnO sendo o produto dessa interação o sítio ativo da reação (1).

FERRARIS e DE ROSSI (2), BULKO et al. (3) e CHIORINO et al. (4) identificaram a presença de íons Cu<sup>+2</sup> em solução sólida com ZnO, em suas camadas superficiais, nos catalisadores com baixo teor de cobre, no entanto o maior teor de cobre onde ainda se observou a solubilização do cobre variou em cada artigo. FERRARIS e DE ROSSI, observaram em catalisadores cujos teores de cobre variaram entre 2 e 10%, CHIORINO et al. em catalisadores com até 50% de cobre e BULKO et al. observaram que ocorre a solução e que esta atinge um máximo a 17% de cobre. Quando o catalisador tiver maior teor de cobre o excedente não estará ligado ao óxido de zinco.

A reação reversa à síntese, a reforma do metanol, conduzida sobre o mesmo catalisador, passa pelo mesmo intermediário ativo, tem cinética bem conhecida e é de fácil realização, pois ocorre à pressão atmosférica, podendo ser usada no estudo de avaliação de catalisadores Cu/ZnO. VICENTINI et alii (5) em estudos cinéticos da reforma do metanol determinaram que o mecanismo de reação procede via desidrogenação, em duas etapas: decomposição do metanol e reação de gás de síntese.

O objetivo deste trabalho é contribuir para uma melhor compreensão da interação Cu-ZnO em catalisadores com diferentes composições. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por absorção atômica, área superficial específica, difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (DRS) e o desempenho catalítico avaliado na reação de reforma do metanol.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os precursores foram obtidos por coprecipitação, a partir de soluções aquosas de nitratos de cobre e zinco com carbonato de sódio, nas faixas de composição CuO/ZnO de 100/0, 50/50, 30/70, 5/95 e 0/100. As precipitações foram efetuadas em meio ácido, com pH variável, sendo finalizadas com pH neutro, com solução precipitante a 353K. O precipitado foi lavado, filtrado, seco a 383K durante a noite e então, calcinado a 673K por 3h. Foi também preparada uma mistura física (MF) na proporção 30CuO/70ZnO, a partir dos óxidos puros.

A composição de Cu foi determinada em espectrofotômetro de absorção

atômica, modelo VARIAN spectra-AA-10 plus. As determinações de áreas específicas dos precursores óxidos foram feitas por adsorção física de N<sub>2</sub> utilizando um equipamento modelo CG-200. Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro RIGAKU, modelo CN 2005, utilizando radiação CuK(α). Os espectros de refletância difusa foram obtidos num espectrofotômetro VARIAN-Cary 5, com varredura na faixa do visível e ultravioleta, com acessório de refletância difusa HARRICK de geometria Praying-Mantis. Os catalisadores foram diluídos com alumina na proporção diluente/amostra de 10/1 em peso.

Os testes catalíticos foram realizados em microreator de vidro à pressão atmosférica e temperatura de 573K, conforme descrito na referência (6). Utilizou-se 0,1g de catalisador diluído em 0,3 g de sílica padrão de cromatografia. A redução dos óxidos precursores foi efetuada à pressão atmosférica, usando uma mistura 10% H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>, com aquecimento programado até 573K, mantendo-se o sistema nesta temperatura por 4 horas. O reator foi alimentado com uma mistura metanol/água na razão molar 1:1, com vazão volumétrica de 0,8 cm<sup>3</sup>/min. O efluente líquido foi analisado por cromatografia gasosa, num cromatógrafo VARIAN de condutividade térmica com coluna Porapak Q. Nas condições utilizadas, não se observaram limitações difusionais e as conversões foram mantidas abaixo de 10%, podendo o reator ser considerado diferencial. Também foi avaliado, como referência, um catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G66A-fornecido pela White Martins).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são apresentados os resultados de análise química e área específica dos precursores calcinados. Pode-se observar que a área é afetada pela composição, atingindo um máximo para 30/70 % em peso de CuO/ZnO, com valor próximo ao óxido de zinco puro. A mistura física mostra uma área menor em relação ao catalisador coprecipitado de mesma composição, o que é indicio de ligação ou formação de fases na amostra coprecipitada. Para teores maiores de cobre a área diminuiu, aproximando-se do óxido de cobre puro. A variação na temperatura da solução de nitrato de cobre e zinco não afetou a área específica nos catalisadores 30/70. Observa-se para a composição nominal 50/50, que para pH final neutro a área específica é maior em comparação ao pH 5,3, o que se atribui ao maior teor de zinco.

Diferenças estruturais, como cristalinidade relativa dos óxidos,

segundo a composição CuO/ZnO foram observadas por DRX (Figura I). Comparando as amostras binárias com o CuO puro, nos picos característicos de maior intensidade d(Å)=2,319 e d(Å)=2,526, observou-se uma diminuição das intensidades relativas em relação ao óxido puro, enquanto que em todas as amostras binárias a cristalinidade do ZnO se mantém com poucas variações. No entanto, observa-se que o óxido de zinco puro é menos cristalino que as amostras binárias. O catalisador 30/70 mostrou intensidades maiores, nas raias características do CuO, em relação aos demais coprecipitados e da mistura física. O resultado é indicação de modificação na estrutura com maior interação Cu-Zn nesta composição. Observações feitas por BULKO et al.(3), que determinaram por DRX na amostra 30/70 reduzida maior porcentagem de Cu<sup>+</sup> dissolvido no ZnO, indicam que o catalisador nesta composição manteria por suas características estruturais e físico-químicas uma maior atividade em relação aos demais coprecipitados binários.

Tabela I - Composição e área específica BET dos catalisadores.

Composição nominal CuO/ZnO (% em peso)	% em peso de CuO obtida	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g cat)
0/100	-	35
5/95	5,1	30
30/70 (a)	28,1	33
30/70	29,9	34
50/50	44,1	21
50/50 (b)	51,2	13
100/0	100	13
Mistura Física (30/70)	-	19
Comercial (Cu35-Zn33-Al32)	34,5	127

(a) Amostra sintetizada com soluções a 353 K.

(b) Amostra sintetizada com pH final de precipitação de 5,3.

Os catalisadores 50/50 % em peso de CuO/ZnO preparados com pH final de 5,3 e 7 mostraram diferenças nos difratogramas. Em pH 7 observa-se uma diminuição na intensidade do pico de CuO de d(Å)=2,319 e o desaparecimento do pico de d(Å)=2,526, enquanto que as intensidades do ZnO permanecem aproximadamente constantes. Pelos resultados de absorção atômica se encontra uma menor incorporação de cobre para pH final neutro,

observando-se uma menor cristalinidade de CuO e também variação na área específica. A menor cristalinidade não pode ser explicada apenas em função da variação da composição observada (Tabela I). Na literatura, é relatado que PORTA et alii (7) utilizaram o método de precipitação inversa, com bicarbonato até pH 8, no preparo de seus catalisadores binários. Os autores encontraram também na composição 50% em peso de Cu baixa cristalinidade e pequenas quantidades de hidrozincita na fase precursora seca, ausentes nas demais amostras. O que leva a supor que a preparação que conduziu a menor incorporação de cobre produziu condições de precipitação semelhantes às encontradas por PORTA et alii (7) em seu método de precipitação inversa, modificando a cristalinidade.

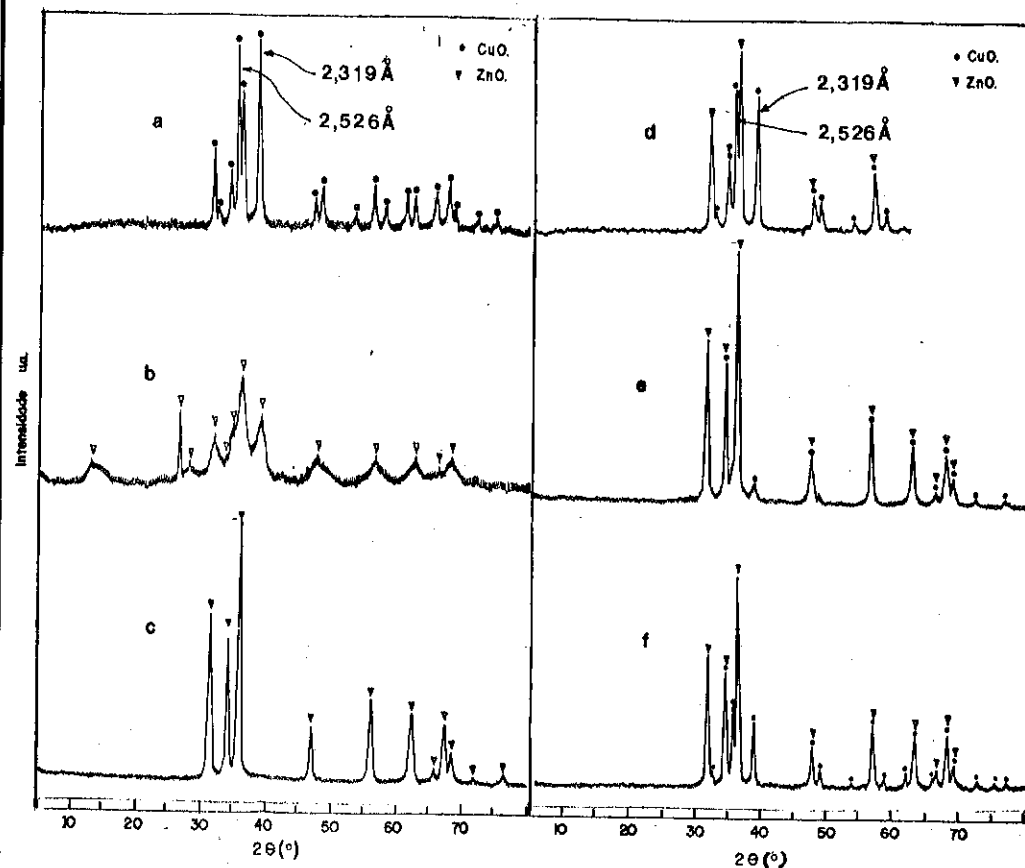


Figura I - Difratoogramas de raios-X. (a) CuO. (b) ZnO. (c) 5/95. (d) 30/70. (e) 50/50 pH 7. (f) Mistura Física 30/70.

Os resultados de DRS são apresentados na Figura II. Os espectros dos compostos puros mostram as posições dos máximos de absorção concordantes com a literatura(1); no caso do CuO, o espectro apresenta uma banda larga de absorção, sugerindo a presença de fases adicionais e/ou resíduos de carbonato no óxido sintetizado. O máximo de absorção a 363 nm relacionado ao ZnO é a única fase presente no catalisador 5/95 CuO/ZnO. O aparecimento de uma banda com um máximo a 420-450 nm nas amostras 30/70 e 50/50 CuO/ZnO e comercial, diferentes do CuO puro a 564 nm, é indicio de uma forma de interação Cu-Zn. O ombro observado a 419-424 nm no 30/70 que não aparece na mistura física, sugere interação Cu-Zn, possivelmente como menciona a literatura (1,2,4), de fase de  $Cu^{+2}$  dissolvida em ZnO.

Amostra	Máximos de absorção (nm)	
ZnO	365	-
CuO	-	564
A	363	-
B	365	419-424 (ombro) <sup>b</sup>
C	363	538
D	369	437
E	371	453

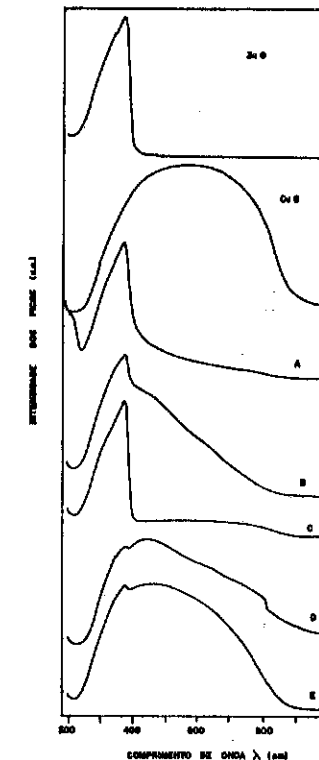


Figura II - Refletância difusa para a série CuO/ZnO (A) 5/95 (B) 30/70 (C) 30/70 M.F. (D) Comercial. (E) 50/50.

Na Tabela II são apresentadas as taxas específicas de reação e conversão para diferentes composições dos catalisadores. O ensaio em branco, com a sílica usada como diluente, não apresentou nenhuma



conversão. Os resultados mostraram que a máxima atividade ocorreu no catalisador 30/70. Os óxidos puros levaram a conversões menores do que os binários. A mistura física conduziu a uma conversão menor, confirmando a existência de um efeito químico entre Cu-Zn nos coprecipitados que produz uma fase responsável pela maior atividade catalítica. A maior atividade do catalisador com composição 30/70 de CuO/ZnO está de acordo com resultados da literatura (1,3,8). BULKO et alii (3) atribuem a maior atividade catalítica ao fato de que nesta composição ocorre maior fração de Cu<sup>+</sup> solubilizado em ZnO.

A distribuição de produtos prevista está de acordo com os resultados obtidos das análises cromatográficas do consumo de metanol e água. O metanol converte-se essencialmente a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em todos os catalisadores, exceto para os óxidos puros onde cerca de 4 a 5% de CO não é convertido. Na literatura (9,10,11) é mencionado que sub-produtos como CH<sub>4</sub> e C não são obtidos quando se usa catalisadores Cu/ZnO e que os principais produtos da reforma do metanol são: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e também CO. A presença de CO é indício da extensão incompleta da reação de gás de síntese, segundo o mecanismo proposto por VICENTINI et al.(5).

Tabela II - Taxa específica de metanol e conversão para diferentes composições Cu/Zn.

Composição nominal CuO/ZnO (% em peso)	%CuO	Conversão	Taxa específica do MeOH (mol/min.g cat)
COMERCIAL	35	10,0	1,17
0/100	0,0	4,3	0,44
5/95	5,1	5,4	0,58
30/70	29,9	7,6	0,71
MF	30	5,9	0,56
50/50(a)	51,2	6,4	0,67
100/0	100	4,3	0,40

(a) Amostra sintetizada até pH final de precipitado de 5,3.

#### 4. CONCLUSÕES

A área específica apresentou um máximo nas amostras com composição 30/70 % em peso de CuO/ZnO. A cristalinidade do ZnO variou pouco em todas as amostras, enquanto a de CuO variou. Maior cristalinidade foi obtida para a composição 30/70. O ombro observado por DRS a 419-424 nm no

catalisador 30/70 CuO/ZnO, é indicação de cobre interagindo com ZnO. A reação de reforma do metanol comprovou a maior atividade catalítica do catalisador coprecipitado 30/70 % em peso de CuO/ZnO. Verificou-se um grau decrescente de atividade segundo as composições: 30/70 > 50/50 > 5/95 > 100/0 ≅ 0/100.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HERMAN, R.G. et alii. Journal of Catalysis, 56, 407-429 (1979).
- FERRARIS, G. and DE ROSSI, S.. Applied Catalysts, 71, 333-349 (1991).
- BULKO, J.B. et alii. The Journal of Physical Chemistry, 83. (24), 3118-3122, (1979).
- CHIORINO, A. et alii. Surface Science, 189/190, 894-902 (1987).
- VICENTINI, V.P. et alii. 2° Sem. de Cat., (1983).
- AGUIRRE, M.C., Tese MSc, PEQ/DEQ/UEM, (1994).
- PORTA, P. et alii. Catalysis Today, 2, 675-683 (1988).
- SENGUPTA, G. et alii. Applied Catalysis, 55, 165-180 (1989).
- AMPHLETT, J.C. et alii. The Can. J. of Chem. Eng., 59, 720-727, (1981).
- AMPHLETT, J.C. et alii. The Can. J. of Chem. Eng., 63, 605-611, (1985).
- AMPHLETT, J.C.; et alii. The Can. J. of Chem. Eng., 66, 950-956, (1988).

## ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE CATALISADORES DE COBRE SUPOSTADOS PARA A REFORMA DO METANOL

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado<sup>1</sup>  
Martin Schmal<sup>2</sup>

## RESUMO

Foi analisado o desempenho de catalisadores de cobre suportados na reação de reforma do metanol. Em função das suas propriedades semicondutoras, foram escolhidos como suportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> para serem comparados com ZnO. Os catalisadores foram preparados por impregnação de solução de nitrato de cobre nos óxidos, em duas concentrações: uma equivale a 60% da cobertura no suporte em monocamada; outra com cobre suficiente para formar duas camadas. Nos três suportes utilizados foi observado que a conversão em H<sub>2</sub> é maior nos catalisadores com menor teor de cobre. O fato de todos os suportes serem semicondutores tipo n com propriedades semelhantes ressalta a importância da formação de vacâncias no suporte para alta atividade catalítica.

## ABSTRACT

The performance of copper supported catalysts to methanol reform reaction was analysed. By the semiconductors properties, it was selected Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> as supports to compare with ZnO. The catalysts were prepared by impregnation of copper nitrate solutions on oxides, in two different concentrations: the first is equal to 60% of monolayer on the support surface; in the second one the copper loading is higher twice amount of monolayer. For the three supports it was observed that the H<sub>2</sub> conversion is bigger when the catalysts have smaller copper loading. The fact of all the supports were n-semiconductors with similar properties emphasizes the importance of support vacancy formation for high catalytic activity.

## 1. INTRODUÇÃO

Em função da importância econômica do metanol muito se estuda sobre o seu catalisador. Industrialmente utiliza-se, no momento, o catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por coprecipitação dos três óxidos, seguido de calcinação e redução para produzir o catalisador propriamente dito. A atividade catalítica é atribuída principalmente ao cobre metálico (1) ou ao Cu<sup>I</sup> interagindo com ZnO(2), mas ainda não se conhece a natureza do sítio ativo. Muitos trabalhos foram publicados para explicar porque é necessário Cu e ZnO intimamente misturados para gerar esses sítios. Alguns autores (3, 4 e 5) apontam as vacâncias de oxigênio na estrutura

<sup>1</sup>Aluna D.Sc. PEQ/COPPE/UFRJ - Prof.<sup>a</sup> DEQ/UEM

<sup>2</sup>Prof. PEQ/COPPE/UFRJ

do óxido de zinco como responsáveis pela sua atividade, pois essas vacâncias criariam ninhos para o Cu<sup>I</sup>. Já, por exemplo, Sengupta et al. (6) concluem que além de ninhos de Cu<sup>I</sup> em ZnO, existem Cu<sup>0</sup> e ZnO na superfície do catalisador e que também participam da reação. Sabendo-se que óxidos semicondutores tipo n perdem com certa facilidade oxigênio gerando vacâncias, pode-se inferir se as propriedades semicondutoras do óxido de zinco são reponsáveis pela geração dos sítios com o cobre. Wheuzhao et al. (7) utilizaram catalisadores Pt/ZnO em reação shift gás d'água e compararam esses resultados com os obtidos quando catalisadores Pt/TiO<sub>2</sub> foram utilizados, por ambos os óxidos possuem propriedades semicondutoras análogas, isto é, as estruturas de suas bandas de valência serem parecidas. Klier (8) aponta algumas propriedades de óxidos semicondutores tipo n como responsáveis pelas propriedades do ZnO nos catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma maneira de investigar o comportamento do catalisador Cu-ZnO seria substituir o ZnO por óxidos semicondutores com algumas propriedades semelhantes. TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZnO apresentam: largura da zona proibida, 3,2; 3,3 e 3,3 eV, distância Me-O, 1,95; 2,03 e 1,99 Å e eletronegatividade, 1,5; 1,6 e 1,6, respectivamente.

O objetivo desse trabalho é estudar o catalisador Cu/ZnO por comparação com Cu/TiO<sub>2</sub> e Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para isso foram preparados catalisadores por impregnação em duas concentrações distintas para cada óxido, onde buscou-se expor a interação cobre-óxido de forma idêntica para todos os catalisadores. Numa série, o teor de cobre foi insuficiente para formar uma monocamada na superfície do óxido (60% de cobertura). Noutra série o teor de cobre foi maior do que duas vezes a quantidade necessária para monocamada, seguindo metodologia semelhante à utilizada por Amara et al. (9). Para o teste catalítico foi escolhida a reação de reforma do metanol, que é reversa à síntese quando CO<sub>2</sub> é o reagente, por ser mais simples e utilizar industrialmente o mesmo catalisador da síntese do metanol.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**PREPARO DOS CATALISADORES** - foi utilizada impregnação via úmida para preparar os catalisadores cobre-óxido semicondutor. Solução de nitrato de cobre na concentração adequada foi colocada em contato com o óxido com agitação branda, sendo secos a 353K por uma noite e calcinados a 643K/5h. O teor de cobre nos catalisadores preparados variou em função das diferentes áreas superficiais dos suportes, de modo que a cobertura fosse a mesma. Nos catalisadores com menor porcentagem de cobre, o mesmo é

capaz de cobrir 60% da superfície do suporte, em monocamada. Nos catalisadores com maior teor, há cobre suficiente para formar duas camadas em toda a superfície do suporte.

Foi usado  $TiO_2$  da QUIMBRASIL (anatase + rutilo), com área BET de  $13m^2/g$ , que foi calcinado a 573K/6h e 673K/4h. Já o  $Nb_2O_5$  utilizado foi obtido pela lavagem e tratamento térmico de  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  da CBMM (área BET de  $24m^2/g$ ). A 70g do material foram adicionados 250ml de água destilada a 333K. A suspensão ficou em repouso, sendo decantada e o sólido filtrado com lavagem com  $H_2O$  a 333K, sendo então seco a 423K por uma noite e calcinado a 673K/3h e 773K/4h. O óxido de zinco empregado foi preparado por precipitação de solução de nitrato de zinco 1M pela solução de carbonato 1M a 353K até pH neutro. O precipitado foi lavado sucessivamente com água à temperatura ambiente, sendo então seco a 338K por uma noite e calcinado a 573K/6h e 673K/4h (área BET de  $19m^2/g$ ). O mesmo procedimento foi utilizado para preparação de  $CuO$  (área BET de  $3m^2/g$ ).

**REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA** - foi realizada análise de redução à temperatura programada para se estudar as alterações sofridas pelos catalisadores durante o processo de redução. As amostras foram submetidas a um aquecimento linear (10K/min), enquanto que uma mistura de 2% $H_2$ -Ar fluía pelo reator. O consumo de  $H_2$  foi determinado por condutividade térmica, com o resultado em função do tempo/temperatura registrado. Desse modo foi obtido o perfil de redução dos catalisadores.

**TESTE CATALÍTICO** - os catalisadores foram testados em unidade de reforma do metanol, conforme descrito em (10). São utilizados 100mg do catalisador misturado com 400mg de sílica. A mistura evita a compactação do catalisador, que ocorre durante a ativação. O produto líquido (metanol + água que não reagiram) é então analisado por cromatografia gasosa com coluna porapak-Q, por condutividade térmica. Previamente o catalisador é ativado por redução com mistura  $H_2-N_2$  (40% $H_2$ ) cujo aquecimento foi gradual, levando 3h para alcançar o patamar de 573K, permanecendo 4h nesta condição.

A reação de reforma de metanol usada industrialmente para produzir hidrogênio utiliza catalisador  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ . Com o catalisador comercial G66A ( $Cu/ZnO/Al_2O_3$  : 35/33/33%) foi determinada a condição de operação para 10% de conversão de metanol, que garantiu regime cinético na unidade de teste utilizada. As condições determinadas foram: temperatura de reação = 573K; razão molar  $H_2O/CH_3OH$  = 1,0; fluxo mássico da mistura

reagente = 0,70g/min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados de determinação do teor de cobre nos catalisadores por absorção atômica. As diferenças de composição entre os catalisadores proporcionou igual cobertura para os diferentes óxidos, que possuem área superficial diferente. Encontram-se também na Tabela 1, resultados de área BET e de volumetria de mercúrio.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAS E COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES.

PROPRIEDADE	CATALISADORES*					
	CuZnB	CuZnA	CuNbB	CuNbA	CuTiB	CuTiA
Teor de cobre por AA (%)	3,83	13,60	5,03	22,50	2,81	12,10
Área superficial específica ( $m^2/g$ )	6	4	27	23	8	10
Diâmetro médio dos poros (nm)	44,7	59,6	60,5	29,5	51,3	53,8
Volume de poros ( $cm^3/g$ )	0,491	0,648	0,798	0,376	0,781	0,576

\* B  $\rightarrow$  baixo teor de cobre; A  $\rightarrow$  alto teor de cobre; Somente o metal do óxido correspondente é representado.

Todos os catalisadores na forma calcinada foram analisados por difração de raios-X, radiação  $CuK\alpha$ . Foram identificadas todas as espécies no estado cristalino, com os picos característicos de cada óxido presentes. Não houve ocorrência de picos extras que indicassem formação de compostos mistos. Os difratogramas encontram-se na Figura 1, onde se observa que a intensidade relativa dos picos de cobre é preservada após a sua impregnação nos três óxidos.

Os gráficos resultantes da análise de redução à temperatura programada para os catalisadores estão na Figura 2 e os valores de consumo de  $H_2$  na Tabela 2.

TABELA 2 - REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA: CONSUMO DE HIDROGÊNIO

Catalisador	Temp. de Cons. Máximo (K)	Consumo de $H_2$ ( $\mu mol H_2/mg Cu$ )	Consumo de $H_2$ ( $\mu mol H_2/mg$ suporte)
CuZnB	699	15,738	1,3675
CuZnA	628	15,738	0,3101
CuNbB	647	10,695	0,2372
CuNbA	630	14,367	0,2320
CuTiB	628	15,670	0,0515
CuTiA	623	15,739	0,0576
$CuO$	650	15,723	-

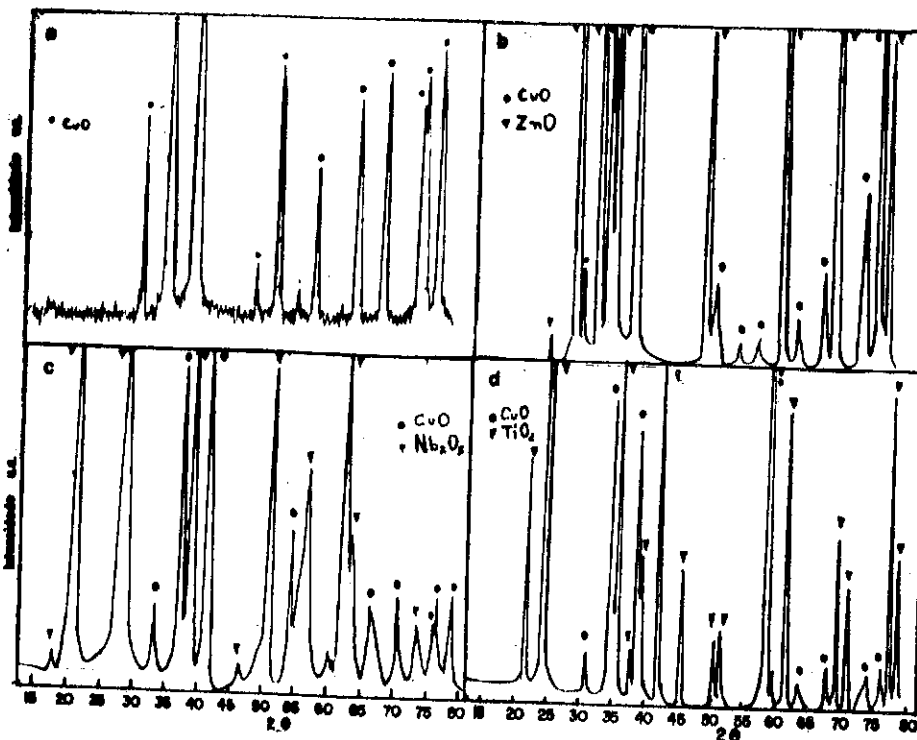


Figura 1 - Difratomogramas de raios-X (a)CuO, (b)CuZnA, (c)CuNbA, (d)CuTiA.

Podemos observar na Figura 2 que o CuO não impregnado apresenta um único pico de redução, indicando que ocorre redução de Cu<sup>II</sup> para Cu<sup>0</sup>; 100% do cobre foi reduzido a Cu<sup>0</sup> pelo cálculo teórico. Com exceção do catalisador CuTiA, todos possuem dois picos, ocorrendo maior divisão nos catalisadores de baixa concentração. Essa divisão do perfil de consumo em dois picos pode significar uma redução em etapas (Cu<sup>II</sup> → Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>I</sup> → Cu<sup>0</sup>) ou uma simples dificuldade de redução do cobre, gerada pela interação cobre-óxido. Essa dificuldade maior para redução que o CuO impregnado apresenta é confirmada no caso dos catalisadores CuNbB e CuNbA, pois o cobre não foi totalmente reduzido (67,95% de CuO reduzido no CuNbB e 91,29% no CuNbA). Esse fato pode ser observado facilmente nesses catalisadores pois Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sofre redução a temperaturas muito superiores da sofrida pelo CuO, não havendo sobreposição dos picos. Nos demais catalisadores não pode ser garantida a redução parcial ou total do cobre, pois a redução parcial dos suportes sobrepõe-se ao gráfico de redução do cobre. É verificado que o consumo de H<sub>2</sub> corresponde a mais de 100% do necessário para reduzir todo o óxido de cobre presente, isto para todos os catalisadores. O excedente

seria gasto na redução parcial dos suportes. Observa-se que deve ocorrer aumento no teor de óxido reduzido, ao se comparar sua redução no catalisador com a redução sofrida pelo óxido puro. Isto leva a uma influência mútua, o óxido de cobre tem sua redução dificultada pela presença dos óxidos, que por sua vez têm sua redução parcial aumentada. Como os três óxidos testados têm comportamento semelhante frente à redução, suas propriedades semi-condutoras semelhantes devem contribuir para que ocorra essa interferência mútua durante a redução. Nota-se que essa interferência está mais acentuada nos catalisadores com baixo teor de óxido de cobre, onde o contato é maior.

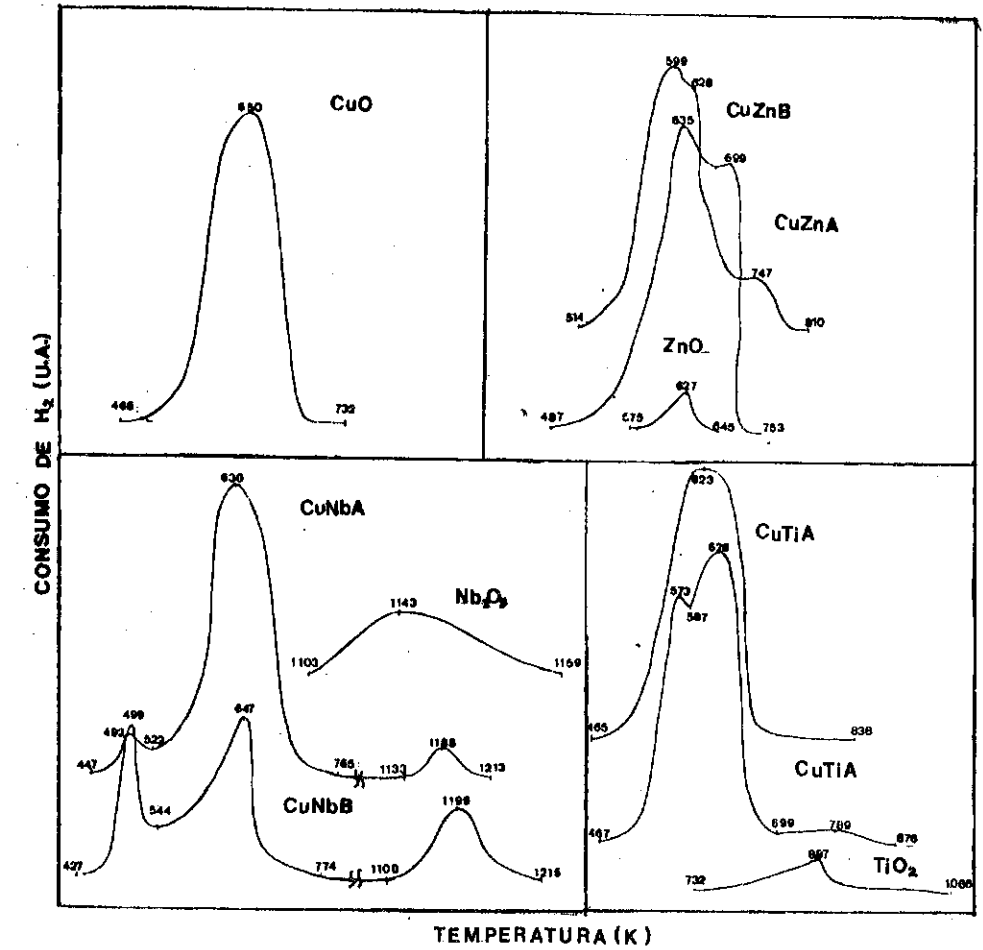


Figura 2 - Perfil de Redução por TPR.

Os resultados do teste catalítico realizado para cada catalisador encontram-se na Tabela 3. Todos os catalisadores com baixo teor tiveram conversão superior ao seu correspondente com alto teor, indicando que a interação cobre-óxido é responsável direta pela conversão, pois quando essa interação está menos disponível, isto é, menos exposta para ser utilizada na reação, a conversão é menor. Sabe-se que industrialmente para a reforma do metanol usa-se o mesmo catalisador utilizado na síntese, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto a reforma pode ocorrer com menor conversão, em catalisadores Cu/SiO<sub>2</sub> (11), sem a necessidade de ZnO. O teste com CuO não impregnado apresentou consumo de metanol igual a 11,02x10<sup>-3</sup> moles de CH<sub>3</sub>OH consumido/gCu, inferior a todos os catalisadores impregnados, conforme esperado. No caso do catalisador CuZnB, seu desempenho é muito superior.

TABELA 3 - RESULTADOS DO TESTE CATALÍTICO

CATALISADOR	Teor de Cobre (gCu/gcat)	Conversão X <sub>A</sub> (%)	Moles CH <sub>3</sub> OH consumido x10 <sup>3</sup> /min.gcat	Moles CH <sub>3</sub> OH consumido x10 <sup>3</sup> /min.gCu
CuZnB	0,0383	18,82	23,48	613,05
CuZnA	0,1360	10,32	14,97	110,07
CuNbB	0,0503	8,07	10,97	218,09
CuNbA	0,2250	7,16	8,85	39,35
CuTiB	0,0281	7,31	10,05	357,65
CuTiA	0,1210	3,57	4,97	41,07
CuO	0,7989	6,78	8,80	11,02

O desdobramento do pico de redução de CuO é maior nos catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, intermediário nos catalisadores Cu/ZnO e mais suave nos catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub> (CuTiA apresenta perfil semelhante ao CuO). É também maior nos catalisadores da série B em relação aos respectivos da série A. Segundo Wheuzhao et al. (7), a capacidade de redução do suporte está associada à interação gerada. Um maior desdobramento do pico de redução de CuO indica uma maior interação metal-suporte (Cu-Óxido), podemos então relacioná-la com a atividade catalítica. Os catalisadores mais ativos (Cu-ZnO) apresentam interação intermediária; catalisadores com maior (Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou menor (Cu-TiO<sub>2</sub>) interação têm baixa atividade (moles CH<sub>3</sub>OH cons./min.gCu).

#### 4. CONCLUSÕES

Pelos resultados encontrados podemos concluir que a interação do

cobre com um óxido semiconductor tipo n, com propriedades semelhantes ao ZnO, aumenta seu desempenho em reações com metanol (atividade como CH<sub>3</sub>OH cons./min.gCu) e que essa interação é criada na etapa de calcinação ou durante a redução do catalisador, mas é certo que não há necessidade de coprecipitação dos componentes para que essa interação seja gerada, pois o catalisador comercial (preparado por coprecipitação) utilizado em testes preliminares para se estabelecer regime cinético tem um desempenho inferior ao CuZnB, que foi produzido por impregnação (10% contra 18,8%).

A superioridade dos catalisadores Cu-ZnO mostra que uma interação intermediária cobre-óxido semiconductor n é ideal. Quando essa interação é muito forte (Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ou quando é fraca (Cu-TiO<sub>2</sub>), a atividade catalítica é menor. No entanto pôde ser observado que as três séries testadas de catalisadores apresentam comportamento semelhante frente à reação de reforma do metanol, pois todos os catalisadores da série B são superiores aos da série A, sendo todos superiores ao CuO. Esse comportamento está de acordo com a suposição inicial de que a interação do cobre com um óxido semiconductor tipo n aumenta sua atividade.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PAN, W.X. et al., J. of Catalysis, 114, 440-446 (1988).
- (2) HERMAN, R.G. et al., J. of Catalysis, 56, 407-429 (1979).
- (3) AKHTER, S. et al., J. of Catalysis, 85, 437-456 (1984).
- (4) CHENG, W.H. et al., J. of Catalysis, 82, 341-350 (1983).
- (5) VEST, M.A. et al., J. of Catalysis, 120, 231-255 (1989).
- (6) SENGUPTA, G. et al., Applied Catalysis, 55, 165-180 (1989).
- (7) WENZHAO, L. et al., Proc. 8th Int. Cong. of Catal., 5, 205-216 (1984).
- (8) KLIER, K., Advances in Catalysis, 31, 243-313 (1982).
- (9) AMARA, M. et al., Applied Catal., 41, 147-164 (1988).
- (10) MACHADO, N.R.C.F. e SCHMAL, M., Anais 10° COBEQ, 2, 947-952 (1994).
- (11) KOBAYASHI, H. et al., J. of Catalysis, 69, 487-494 (1981).

INFLUÊNCIA DA DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO NA PRODUÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO

- Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio Suñé<sup>1</sup>
- Maria de Fátima dos Santos Lopes<sup>2</sup>
- João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira<sup>3</sup>

RESUMO

Foram realizados experimentos para a verificação da influência da diluição do leito catalítico na formação dos produtos da reação de oxidação catalítica do benzeno utilizando um catalisador V-Mo-P-Co suportado em  $\alpha$ -alumina. Nos testes catalíticos utilizou-se um reator integral com o catalisador diluído em suportes de  $\alpha$ -alumina na proporção de 1:1. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com o mesmo peso de catalisador não diluído, nas mesmas condições de temperatura do reator e de vazão e concentração do benzeno. Estes resultados indicaram que, relativamente à cinética de desaparecimento do benzeno, não ocorre a associação do processo homogêneo junto ao heterogêneo. No entanto, relativamente à cinética de desaparecimento do anidrido maleico esta associação ocorre de forma bem significativa a altas temperaturas.

ABSTRACT

Experimental work was carried out to analyse the effect of catalytic bed dilution on the formation of maleic anhydride when a V-Mo-P-Co catalyst supported on  $\alpha$ -alumina is used. In the experiments an integral reactor packed with catalyst and  $\alpha$ -alumina particles in the ratio of 1:1 was used. The experimental results were compared with those obtained in the same reactor under the same operational condition, temperature, gas flow rate and benzene concentration, when the same amount of undiluted catalyst was used. The experimental results show that relatively to the rate of benzene disappearance the homogeneous-heterogeneous processes association does not occur. On the other hand, relatively to the kinetics of maleic anhydride disappearance the homogeneous-heterogeneous interaction is very significant, specially at high temperature.

1. INTRODUÇÃO

A alta exotermicidade da reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico pode apresentar, nos reatores industriais, o inconveniente da formação de pontos quentes com uma consequente desativação do catalisador e sobre oxidação do produto intermediário desejado.

<sup>1</sup> Professor Adjunto, Departamento de Engenharia Química, UFBA

<sup>2</sup> Professor Adjunto, Departamento de Engenharia Química, UFBA

<sup>3</sup> Professor Titular, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, UNICAMP

Para evitar tais efeitos, uma prática que pode ser adotada é a da diluição do leito catalítico com o suporte desprovido da fase ativa. Neste caso, torna-se necessário o conhecimento sobre as possíveis interações homogêneas-heterogêneas ou seja, a continuidade, no leito não catalítico, da reação iniciada na superfície do catalisador.

Os diversos esquemas de oxidação catalítica de hidrocarbonetos são geralmente analisados com base no fato de que a reação ocorre somente na superfície do catalisador. No entanto, tem-se conhecimento de complexas reações homogêneas-heterogêneas que se desenvolvem tanto na superfície sólida quanto na fase gasosa.

O trabalho pioneiro de Semenov [1] sobre reações em cadeia é responsável pelo surgimento dos conceitos a respeito das interações homogêneas-heterogêneas. Com base nestes conceitos é prevista a formação de espécies ativas, átomos ou radicais, como consequência da reação heterogênea na superfície, e estes podem posteriormente reagir na fase gasosa sem a participação da superfície sólida.

Brown & Trimm [2] investigando a reação de oxidação do benzeno sobre um catalisador de vanádio-molibdênio-fósforo encontraram evidências da interação homogênea-heterogênea. Os experimentos eram conduzidos em reatores tubulares com diferentes volumes livres após o leito catalítico que alternativamente eram ocupados com partículas inertes. Os autores concluíram que os resultados experimentais indicavam uma variação do consumo de benzeno com a alteração do volume pós-catalítico devida à formação de um intermediário sobre o catalisador e que este intermediário reage futuramente na fase gasosa.

Resultados contrários foram encontrados por Ramirez & Calderbank [3] que trabalhando com a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico em reator tubular de leito fixo constataram que as paredes e os volumes vazios do reator não têm participação significativa nas reações catalíticas. Ao realizar experimentos com diluição do catalisador e espaço livre sobre o leito, os autores verificaram uma queda drástica na seletividade para anidrido maleico o que levava a concluir que as paredes do tubo e o suporte do catalisador causam uma oxidação posterior do anidrido maleico.

Diante dos resultados escassos e contraditórios da literatura sobre as interações homogêneas-heterogêneas na reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico, buscou-se a realização deste trabalho objetivando verifi-

car a influência da diluição do leito catalítico na produção do anidrido maleico.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

O esquema experimental utilizado para a avaliação de catalisadores é apresentado na Figura 1.

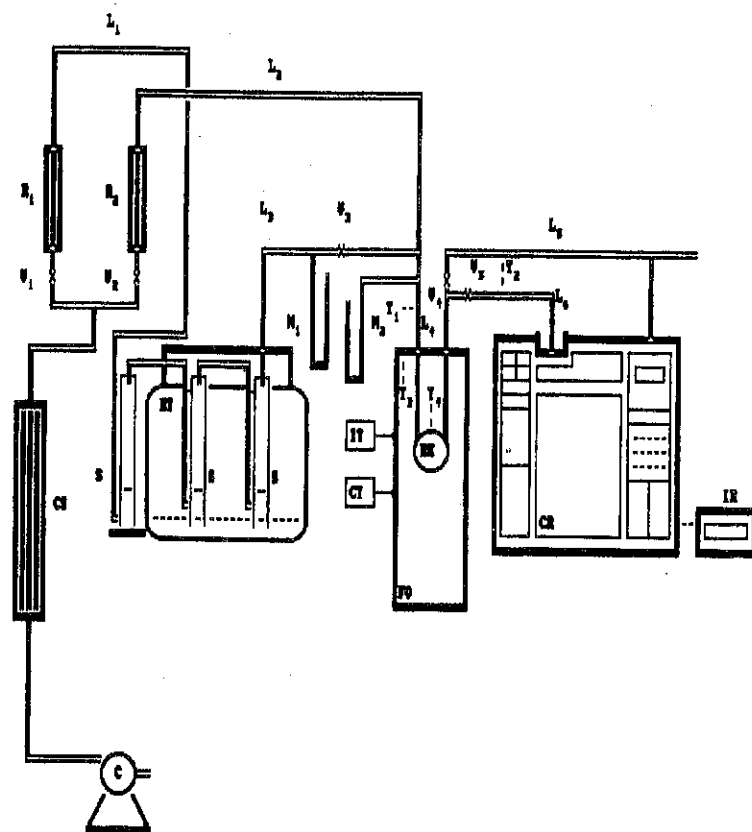


FIG.1 - Diagrama esquemático da aparelhagem experimental

BT - BANHO TERMOSTÁTICO	IT - INDICADOR DE TEMPERATURA
C - COMPRESSOR	L1 a L6 - LINHAS DE TRANSPORTE
CI - CÂMARA DE ISOLAMENTO	M1 e M2 - MANÔMETROS
CR - CROMATÓGRAFO	R - REATOR
CS - COLUNA DE SÍLICA	R1 e R2 - ROTÂMETROS
CT - CONTROLADOR DE TEMPERATURA	S - SATURADORES
FO - FORNO	T1 a T4 - TERMOPARES
IR - INTEGRADOR E REGISTRADOR	V1 a V4 - VÁLVULAS

Neste esquema experimental um compressor (C) alimenta uma coluna de sílica gel (CS) para retirada da umidade do ar. Desta coluna o fluxo de ar é bifurcado para dois rotômetros (R1 e R2). O fluxo de ar da linha L1 segue para os frascos saturadores de benzeno (S) que estão contidos em um banho termostático (BT) com controle de temperatura e destes saturadores vai para o reator através da linha L3 que encontra a L2, oriunda do rotâmetro R2, com ar puro para diluição. A linha L4 alimenta o reator com a composição desejada. O reator (R) está contido em um forno (FO). Os gases efluente do reator seguem pela linha L5 para análise no cromatógrafo (CR) sendo que uma parte desta corrente é desviada para a descarga na atmosfera através da linha L6.

Nos testes experimentais foi utilizado um catalisador cuja formulação básica era  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5$  com as razões molares  $MoO_3:V_2O_5$  e  $P_2O_5:V_2O_5$  de 1:3 e 1:21,7. A esta formulação básica foi adicionado o promotor cobalto, na forma de  $Co_2O_3$ , a 7% em peso. A massa ativa foi utilizada para impregnar esferas de  $\alpha$ -alumina, de fabricação nacional, com diâmetro médio de 5,2 mm e área específica de 4,2  $m^2/g$ . A preparação do catalisador foi por impregnação em via úmida, como descrito na referência [4].

Os testes para verificação da influência da diluição do leito catalítico na formação dos produtos da reação foram realizados com um reator integral de 136 cm de comprimento contendo 20 g de catalisador diluído com suportes de  $\alpha$ -alumina na proporção de 1:1. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com o mesmo peso de catalisador não diluído, em reator de 90 cm. Estes dois reatores usados foram de alumínio com 0,64 cm de diâmetro interno à fim de garantir a isotermicidade do leito. O alumínio foi escolhido como material por ter se mostrado cataliticamente inerte na reação em estudo. As condições operacionais foram as mesmas nos dois experimentos com o reator operando na faixa de 380° a 500°C e sendo a concentração molar do benzeno fixada em 1%.

No sentido de verificar a faixa de trabalho das variáveis de operação na qual não houvesse limitações difusionais externas, foram realizados experimentos com diferentes cargas de catalisador para que fossem observados os valores de conversão a idênticos tempos espaciais modificados. Os resultados indicaram a inexistência de efeitos difusivos externos para tempos espaciais modificados menores que 700 g h/mol.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da análise dos resultados experimentais observa-se uma queda acentuada na concentração molar de anidrido maleico na mistura efluente do reator, quando o catalisador é diluído com suporte não impregnado (Figura 2). Observa-se ainda que esta diferença de concentração entre o leito com e sem diluição aumenta acentuadamente para a temperatura de 470°C e cai um pouco para 500°C sendo mantida ainda a esta última temperatura uma diferença significativa. Este comportamento repetiu-se em outros pontos experimentais de diferentes  $W/FB_0$ . Como os efeitos de sobre oxidação do anidrido maleico podem confundir a análise dos resultados, é importante observar as alterações no consumo do reagente quando são feitas modificações nas condições do leito catalítico.

Analisando os dados de conversão do benzeno (Figura 3) é constatada uma diminuição da conversão com a diluição do leito. A diferença destes valores de conversão entre leitos com e sem diluição é muito pequena nas temperaturas de 410°C e 500°C e mais significativa nas temperaturas de 440°C e 470°C.

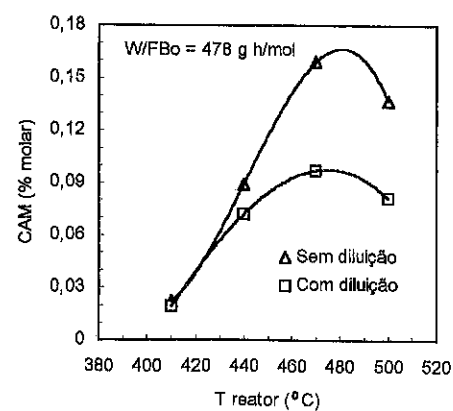


FIG.2 - Dados para a concentração molar do anidrido maleico variando a temperatura do reator

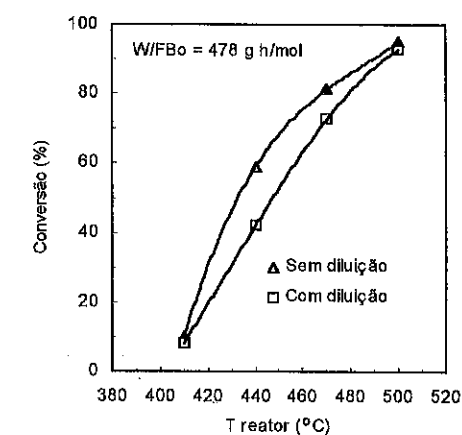


FIG.3 - Dados da Conversão do benzeno variando a temperatura do reator

Estes resultados são indicativos de que na oxidação do benzeno não ocorre a associação do processo homogêneo junto ao heterogêneo, relativamente à cinética de desaparecimento do benzeno, visto a redução da conversão verificada experimentalmente com a diluição do leito. Por outro lado, a sobre oxidação do anidrido maleico foi favorecida a altas temperaturas, dada a significativa redução na concentração do maleico produzido, não compatível com a pequena redução da conversão. Estes fatos são indicativos de que para a temperatura de 500°C ocorreu a associação de efeitos homogêneos aos heterogêneos na cinética de desaparecimento do anidrido maleico.

Estes resultados são contrários aos de Brown & Trimm [2] no entanto totalmente de acordo com os de Ramirez & Calderbank [3].

### 4. CONCLUSÕES

Da análise dos resultados pode-se concluir que, relativamente à cinética de desaparecimento do benzeno, não ocorre a associação do processo homogêneo junto ao heterogêneo. No entanto, relativamente à cinética de desaparecimento do anidrido maleico esta associação ocorre de forma bem significativa a altas temperaturas.



### 5. NOMENCLATURA

W - peso do catalisador (g)  
 FB<sub>0</sub> - vazão molar de alimentação do benzeno (mol/h)  
 W/FB<sub>0</sub> - tempo espacial modificado (g h/mol)

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Semenov, N.N., "Chemical Kinetics and Chain Reactions", Oxford University Press (1935).
- 2- Brown, D.M. e Trimm, D.L., Proc. Roy. Soc. London, A326, 215 (1972).
- 3- Ramirez, J.F. e Calderbank, P.H., The Chem. Eng. J., 14, 49 (1977).
- 4- Suñé, L.S.V.S., Souza, R.P. e Pereira J.A.F.R., Anais Assoc. Brasil. Quím., 43, 34 (1994).

### PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS DE NIÓBIA PARA FINS CATALÍTICOS

· Adriano Alves Rabêlo <sup>1</sup>  
 · Arioaldo de Oliveira Florentino <sup>2</sup>  
 · Michel Andre Aegerter <sup>3</sup>

### RESUMO

São apresentados o procedimento de obtenção dos aerogéis de nióbia (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e os resultados de área superficial (método BET), difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando com os xerogéis e pós comerciais (CBMM). Os resultados mostram a grande eficiência do processo de secagem supercrítica em relação a secagem convencional (xerogel), possibilitando estabilizar termicamente as propriedades texturais e estruturais em pelo menos 150°C, obtendo-se área específica de aproximadamente 320 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a temperatura de calcinação de 300°C. Os resultados de MEV mostraram a formação de aglomerados mais expandidos e partículas menores para estes aerogéis.

### ABSTRACT

The procedure of obtention of niobia aerogel (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and the results of specific surface area (BET method), X-ray diffraction and scanning electronic microscopic analysis (SEM) are shown and compared to those obtained with xerogel and commercial (CBMM) niobia powders. The results show the great efficiency of supercritical drying process with reference to conventional drying, becoming possible to stabilize thermally the textural and structural properties around 150°C, obtaining specific surface area of approximately 320 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for the temperature of calcination of 300°C. The SEM analysis showed the formation of agglomerates more expanded and small particules for these aerogels.

<sup>1</sup> Engenheiro de Materiais, mestrando em Ciências e Engenharia de Materiais no DFCM/IFSC - USP-São Carlos/SP.

<sup>2</sup> Doutor em Físico-química, Professor do DQ - UNESP-Bauru/SP.

<sup>3</sup> Doutor em Engenharia Física, Professor do DFCM/IFSC - USP-São Carlos/SP.

### 1. INTRODUÇÃO

A preparação de suportes catalíticos e catalisadores pelo processo sol-gel permite o controle das variáveis envolvidas na síntese do material para se obter textura, composição, homogeneidade e propriedades estruturais desejadas<sup>[1,2,3]</sup>. Uma classe de material particularmente interessante para aplicações em catálise heterogênea são os aerogéis. Estes materiais são obtidos, a partir de géis, secos em condições supercríticas com dióxido de carbono. Esta secagem supercrítica elimina a interface líquido-vapor nos capilares do gel, eliminando-se assim a tensão interfacial, que é responsável pelo colapso da textura porosa comum nos processos convencionais de secagem. O resultado é a obtenção de aerogéis com baixa densidade volumétrica, extremamente porosos e com elevada área específica.

Por ser a nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) um importante constituinte em catalisadores heterogêneos, agindo como componente cataliticamente ativo ou como promotor em formulações multicomponentes, propõe-se uma rota de síntese deste composto a partir do precursor pentabutoóxido de nióbio, visando maximizar as propriedades físico-químicas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[4,5]</sup> aerogéis de nióbia obtidos foram comparados com os obtidos pelo processo convencional de secagem (xerogel) e com o pó comercial ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  - CBMM-AD638), em função da temperaturas de calcinações.

### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1 Preparação das amostras

Os géis de nióbia foram preparados pela hidrólise e condensação do precursor pentabutoóxido de nióbio [ $\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ ], seguindo procedimento descrito por Bradley e colaboradores<sup>[6]</sup>, conforme o diagrama de blocos da Figura 1.

#### 2.2 Métodos Experimentais

A caracterização do material foi feita pela medida da área específica, difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

A área específica BET foi obtida pelo método de múltiplos pontos utilizando-se um aparelho da marca Micromeritics, modelo AccuSorb 2100E. Os difratogramas de difração de Raios-X foram obtidos com um difratômetro marca Rigaku, modelo RU200B, com radiação K $\alpha$  de Cu. A morfologia das amostras foi verificada com um microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss, modelo DSM 960.

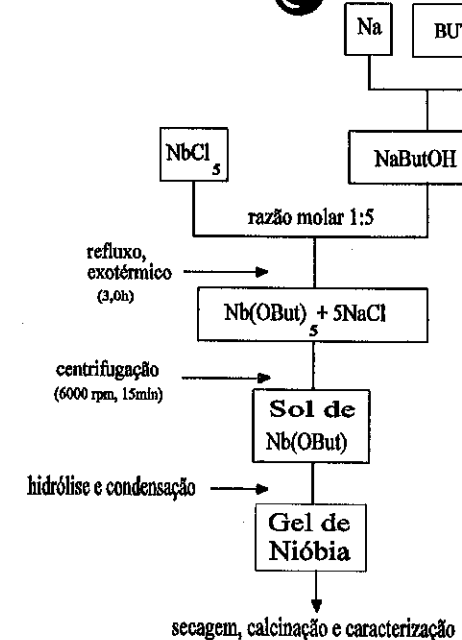


Fig.1: Diagrama de blocos mostrando a rota de síntese dos géis de nióbia.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os valores de área superficial BET obtidos para as amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparadas pela técnica xerogel, aerogel e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial

Tabela I: Área específica BET de pós de nióbia comercial (C- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), xerogel (X- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e aerogel (A- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), calcinados por 12h.

T (°C)	C- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	X- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	A- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
300	136	-	321
500	55	26	124
700	6	5	8

fornecido pela CBMM, em função do tratamento térmico.

As amostras de aerogéis (A-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentam áreas superficiais cerca de 2,4 vezes maior do que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (C-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para um tratamento térmico de 300°C. Esta relação mantém-se praticamente inalterada quando se faz a calcinação à 500°C, sendo que na amostra comercial o valor da área superficial se reduz à mais da metade. Para uma calcinação à 700°C todas as amostras sofrem um drástico decréscimo de área superficial, com valores de área muito próximos.

A estrutura cristalográfica do óxido de nióbio, preparado por hidrólise e condensação seguida de secagem supercrítica, também sofre um efeito menor da temperatura de calcinação. A Figura 2 mostra os difratogramas obtidos para a calcinação de 500°C. Para esta temperatura a amostra C-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta estrutura cristalina tipo TT e T conforme a classificação proposta por Schäfer et al.<sup>(7)</sup>, enquanto que o aerogel se mostrou praticamente amorfo. O xerogel apresenta as estruturas TT e T, porém com menor grau de cristalinidade. Em temperaturas de calcinação próximas a 700°C, todas as amostras se mostram cristalinas.

Fica claro que o método de secagem supercrítica permite a retenção de uma estrutura de empacotamento mais aberta para as amostras de nióbia, em relação aos outros métodos, onde as amostras tendem a colapsar sua estrutura.

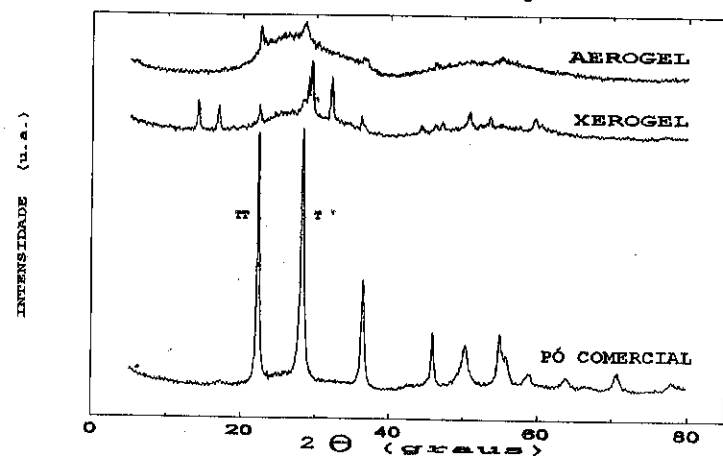
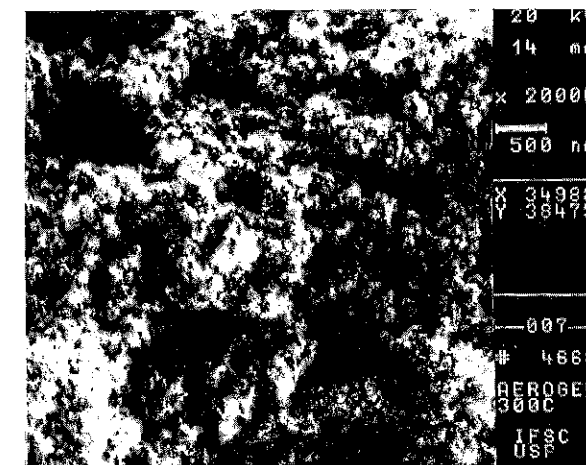


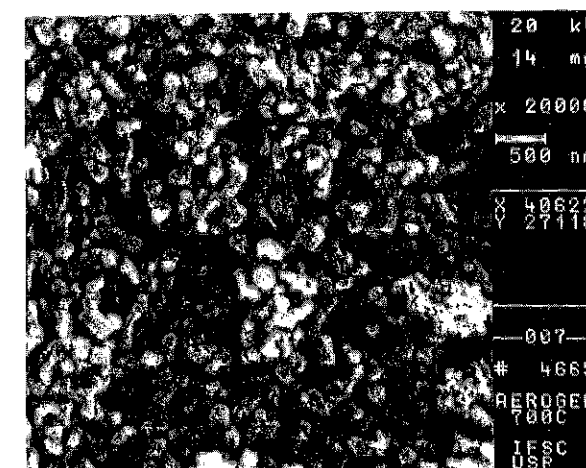
Fig.2: Difratogramas de Raios-X de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aerogel, xerogel e de pó comercial, calcinados por 12 horas a 500°C.

Consequentemente, entre as fases mais conhecidas<sup>(7)</sup>, as de maior cristalinidade (M, B e H), na classificação de Schäfer, tendem a desaparecer nas amostras obtidas pelo método aerogel.

Segundo Ko<sup>(7)</sup>, a nióbia possui as fases TT-Nb<sub>2</sub>(O,Y)<sub>5-n</sub> e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a baixas temperaturas, sendo que a fase TT pode ser apenas uma forma da fase T de menor

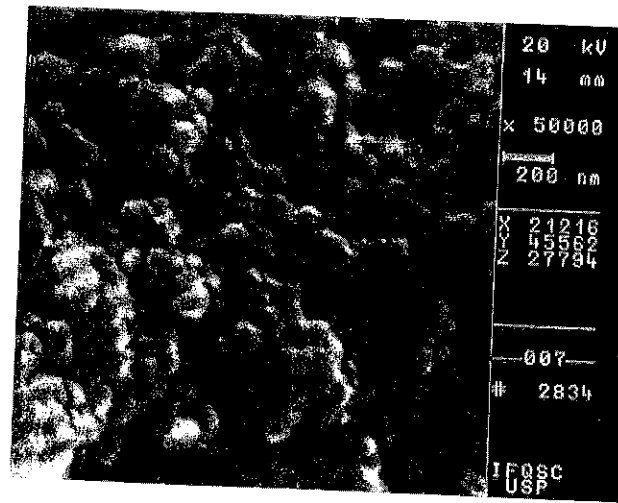


(a)

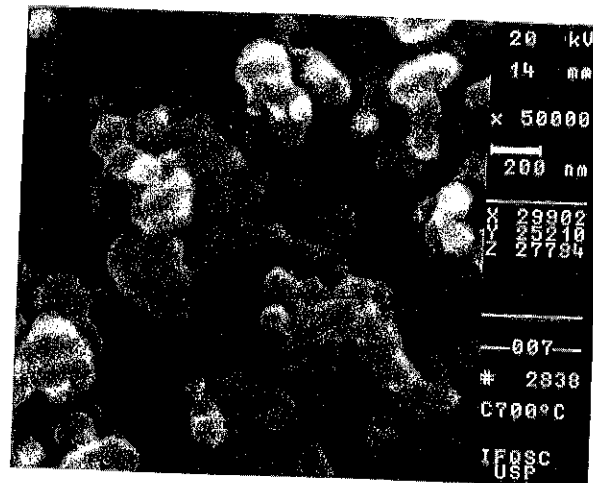


(b)

Fig.3: Micrografias aerogéis de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinados a (a)300°C e (b)700°C/12h.



(a)



(b)

Fig.4: Micrografias de  $Nb_2O_5$  comerciais calcinados a (a) 300°C e (b) 700°C/12h.

cristalinidade que surge a partir de 400°C. Porém, os aerogéis obtidos apresentam estas fases com baixas intensidades quando calcinados a 500°C. A fase B- $Nb_2O_5$  consiste de "fitas" de rutilo com  $NbO_6$  nas bordas do octaedro as quais podem ser diferenciadas da fase M- $Nb_2O_5$  por técnicas de difração de elétrons e surge a partir de aproximadamente 800°C. Ambas amostras apresentaram estas fases com pequenas intensidades em temperaturas próximas a 700°C, provavelmente devido ao longo tempo de calcinação.

A morfologia das amostras A- $Nb_2O_5$  é bastante diferente das amostras C- $Nb_2O_5$ , conforme pode ser observado na Figura 3 e 4 respectivamente, onde pode-se verificar a retenção do tamanho de partículas nos aerogéis e a formação de aglomerados mais expandidos do que o pó comercial. Isto, provavelmente, permite que a estrutura do aerogel sofra um menor efeito da temperatura, dificultando assim a sinterização e, por consequência, estabiliza a área superficial.

### 3. CONCLUSÕES

A obtenção de aerogéis com área superficial de até 320  $m^2/g$  para temperatura de 300°C e a obtenção de amostras com morfologia e estrutura adequadas à aplicação em catálise heterogênea permite concluir que o método aerogel é bastante eficaz para a obtenção de catalisadores e/ou suportes catalíticos de  $Nb_2O_5$  com propriedades texturais e estruturais estáveis, mesmo para temperaturas mais elevadas de calcinação.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da FAPESP, FINEP, CNPq, RHA/CNPq, e a CBMM pela concessão das amostras de  $Nb_2O_5$ . Também gostariam de agradecer a colaboração do Eng. Marcelo de A. P. da Silva pelas realizações das fotografias em MEV e ao apoio técnico do Geraldo J. M. Frigo.

- 1 - G. M. Panjonk, Appl. Catal. 72(1991) 217-226.
- 2 - M. A. Cauqui e J. M. Rodriguez-Izquierdo, J. Non-Cryst. Solids 147 & 148(1992) 724-738.
- 3 - P. A. Burke e E. I. Ko, J. Catal. 129(1991) 38-46.
- 4 - A. Florentino, P. Magnoux, P. Cartraud e M. Guisnet, (a) Appl. Catal. 89(1992) 143, (b) Bull. Soc. Chim. Fr. 129(1992) 496.
- 5 - A. A. Rabêlo, D. F. Bozano, A. Florentino e M. A. Aegerter, Anais do 38º Congr. Bras. Cerâmica, v.3, p.1008, 1994 - Blumenau-SC.
- 6 - D. C. Bradley, B. N. Chakravarti e W. Wardlaw, J. Am. Chem. Soc. 7(1956) 2381-2384.
- 7 - E. I. Ko e J. G. Weissman, in Catalysis Today 8, nº1 (1990) 27-36.

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> OBTIDO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL - EFEITO DE ADITIVOS

- Elaine Ferreira Tórrres<sup>1</sup>
- Cristina Marques Malavolta Sachett<sup>2</sup>
- Nídia Maria Ribeiro Pastura<sup>3</sup>
- Lúcia Maria Pires do Carmo<sup>4</sup>
- Wilma de Araujo Gonzalez<sup>5</sup>

Resumo:

Pentóxido de nióbio foi preparado por precipitação na presença de álcoois de cadeia normal como aditivos. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, BET, porosimetria e medida de acidez total e avaliados na reação de transformação do etanol. Os catalisadores preparados sem aditivos ou com metanol apresentaram sítios de oxidação e ácidos de Lewis e de Brønsted. Os demais aditivos causaram a supressão dos sítios de oxidação, mostrando 100% de seletividade em etileno. A correlação das propriedades ácidas e das texturais dos catalisadores com o teste catalítico mostrou que o aditivo influencia as propriedades superficiais, modificando a seletividade dos produtos.

Abstract:

Niobium pentoxide has been prepared by the precipitation method in the presence of normal chain alcohols additives. The prepared materials have been characterized by DRX, BET, porosimetry and total acidity measurements and their catalytic activities and selectivities were determined in reaction of transformation of ethanol. Only the catalysts prepared without additive or in the presence of methanol showed oxidation and Lewis and Brønsted sites. All the others oxides presented only Lewis sites, showing a 100% selectivity to ethylene. The correlation of the acidic properties of the catalysts with the catalytic test showed that additive influences the superficial properties, altering the selectivity to the products.

1. Introdução

Existem diversos trabalhos na literatura mostrando que o pentóxido de nióbio é utilizado como promotor, em reações de oxidação seletiva e em reações de controle ambiental, como na redução do NO<sub>x</sub> com amônia; como suporte, onde é explorado o efeito

<sup>1</sup>- M.Sc., Prof. UERJ, Doutoranda IME.

<sup>2</sup>- M.Sc., Pesquisadora IME

<sup>3</sup>- M.Sc., Prof. UERJ e do IME

<sup>4</sup>- Química, IME

<sup>5</sup>- D.Sc., Prof. IME

SMSI, atua na reação de Fischer-Tropsch e, como fase ativa, tem atividade em reações de desidratação e de alquilação, devido aos sítios ácidos e em reações de oxidação por suas propriedades oxi-redutoras (1,2).

Estudos feitos por Gonzalez (3) mostraram que a atividade catalítica do pentóxido de nióbio, na reação de transformação do etanol, está relacionada com o tipo de preparação deste óxido. O catalisador preparado por complexação apresentou elevada acidez, que contribui para uma alta atividade catalítica na formação de éter etílico, etileno e etano. O  $Nb_2O_5$  obtido por hidrólise de chama, além de apresentar atividade catalítica para reação de desidratação, mostrou atividade na formação de butadieno. Este material apresentou estabilidade térmica. Em relação ao  $Nb_2O_5$  preparados por precipitação, foi verificado que a presença de diferentes aditivos (metanol, etanol, acetona e glicerol) modificou as propriedades texturais e ácidas. Ainda foi constatado que estes materiais apresentaram atividade catalítica comparável àquela do material obtido por complexação.

Devido aos resultados promissores, e a indicação de que a presença de aditivos poderia ser um meio de controle das propriedades texturais e térmicas, procurou-se, neste trabalho, verificar a influência de álcoois de cadeia normal em tais propriedades.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação do $Nb_2O_5$

O ácido níobico foi solubilizado em solução de ácido oxálico, sob refluxo, a temperatura de 363K por 6 horas. A esta solução, foi adicionado o correspondente a 7%, em volume, de aditivo. Em seguida, a precipitação foi realizada pela adição de hidróxido de amônio, até que dispersão atingisse o pH constante de 9,4. Após esta etapa, o precipitado foi deixado em contato com a água-mãe por 16 horas. O sólido assim obtido foi, então, filtrado a vácuo e seco em estufa a 393 K, por 24 horas. A seguir foi calcinado, ao ar, em mufla a temperatura de 823 K, por 48 horas.

### 2.2. Caracterização

Os valores de área específica, volume e distribuição de poros dos óxidos preparados foram obtidos utilizando porosímetro da marca Micromeritics, modelo ASAP 2000.

A cristalografia dos óxidos foi determinada por Difração de Raios X. Para a análise, foi utilizado o difratômetro Philips, constituído de uma fonte de raios X PW

1140/00/60, de um goniômetro PW/050/25, de um detector de cintilação PW/964/20 e de um monocromador B3/202 GUM 76-16. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito a partir da fórmula de Scherrer (4).

A Medida de Acidez Total foi feita pelo Método de Indicadores Coloridos, utilizando como indicador o p-dimetilaminoazobenzeno.

### 2.3. Teste Catalítico

Como teste catalítico (5) foi utilizado a reação de transformação do etanol. Antes de cada teste, uma massa de 0,05 g de  $Nb_2O_5$  foi submetida a um pré-tratamento *in situ*, sob fluxo de  $0,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de nitrogênio, durante 2 h, a temperatura de 623 K. Após esta etapa, o catalisador foi isolado em atmosfera de nitrogênio, enquanto era realizada a purga do reagente mantido a 286 K. A temperatura reacional foi variada de 553 a 623 K.

Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se cromatógrafo Varian 1420, com coluna Porapak Q de 2m de comprimento, acoplado à saída do reator.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A influência de aditivos na área específica do  $Nb_2O_5$  é mostrada na Tabela 1. Os dados mostrados nesta tabela indicam que a adição dos álcoois antes da precipitação não influenciou na área específica dos óxidos, exceto o n-butanol. Uma explicação possível é que houve um favorecimento para a adsorção deste álcool no sólido precursor que gerou o óxido e isto, provavelmente, deve-se à baixa solubilidade do butanol em água. Estes resultados estão concordantes com aqueles obtidos por Trimm e colaboradores (6) no estudo de aluminas, em que o n-butanol também favoreceu um aumento da área específica.

Os aditivos influenciaram a distribuição de poros aumentando a faixa de diâmetros de poros de 40-125 Å para 40-150 Å em média. O catalisador nC3c, preparado com n-propanol, além de mesoporos, apresentou macroporos na faixa de 500-800 Å. Estes resultados são mostrados na figura 1.

Tem sido sugerido na literatura que os álcoois interferem nos cristalitos, pelo deslocamento da "barreira de solvente" na superfície do precipitado, modificando o processo de agregação-cimentação. Assim, pode-se concluir que o n-butanol possui alto poder de adsorção sobre o precipitado, bastante forte para deslocar a água adsorvida. A comprovação deste fato foi feita por IV do sólido precursor (7). Este resultado

está de acordo com a observação feita em trabalhos anteriores, de que existe uma competição da reação de hidrólise com a de complexação do Nb (V), cujo equilíbrio é deslocado pela presença de aditivo (3).

Tabela 1: Resultados da caracterização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Catalisador	Aditivo	Área Específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
C0c	-	30
C1c	metanol	27
C2c	etanol	29
nC3c	n-propanol	31
nC4c	n-butanol	43
nC8c	n-octanol	30

Todos os sólidos obtidos foram Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> T de estrutura ortorrômbica. Verifica-se que, em relação aos planos (180) e (181), a presença do aditivo causou um crescimento do tamanho do cristalito, quando comparado com o óxido (C0c) preparado na ausência de aditivo. Verifica-se ainda que os cristalitos na direção (001) e (002) não foram alterados com a presença de aditivo. Estes resultados são mostrados na figura 2.

A acidez total foi modificada com a presença de aditivos, havendo um acréscimo de 80 a 260% em relação ao catalisador obtido sem aditivo (C0c), porém o aumento da cadeia carbônica do álcool, a partir de 3 átomos de carbono, propiciou uma diminuição da acidez. Os resultados estão mostrados na tabela 2.

Os resultados da atividade catalítica dos óxidos de nióbio na reação de transformação do etanol são mostrados na tabela 3.

Observou-se que somente os catalisadores C0c e C1c geraram como produtos reacionais, além do etileno, o éter etílico e o acetaldeído. A formação destes produtos é devida aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e de oxi-redução na superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (7). O éter etílico foi somente obtido em reações realizadas a 623 K, na qual o catalisador estava mais ativado. Este comportamento é contrário aos resultados da literatura para outros óxidos, os quais o éter era formado em temperaturas menores, pela conversão de sítios ácidos de Lewis em sítios de

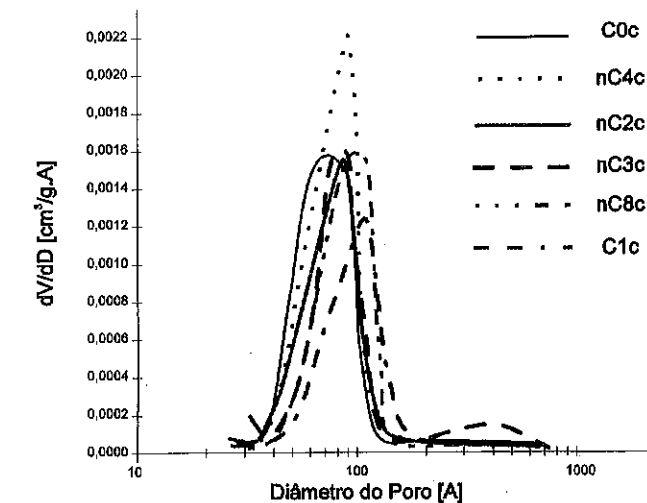


FIGURA 1 : Curva de distribuição de poros do óxido C0c e dos óxidos obtidos com os álcoois de cadeia normal.

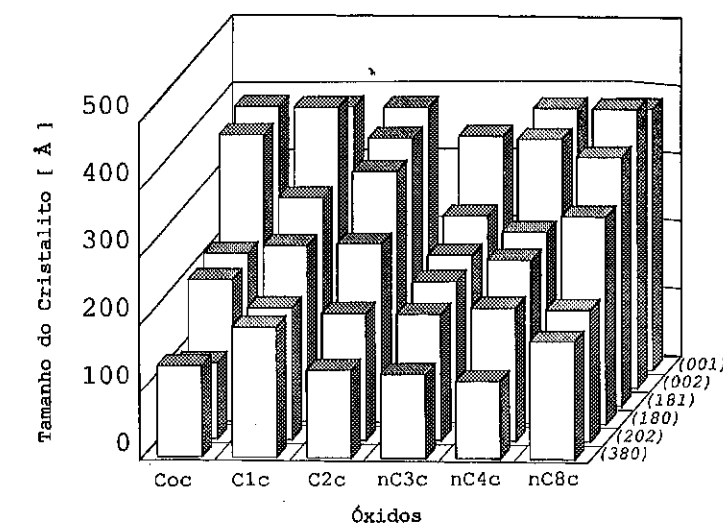


Figura 2 : Tamanho de cristalito dos óxidos obtidos com álcoois de cadeia normal.

Brønsted (8). Uma explicação para o comportamento do catalisador C0c é que, na temperatura mencionada, a formação do éter está relacionada, provavelmente, à presença de sítios fracos na superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> T, que desativam rapidamente (3).

Tabela 2: Resultados da medida de acidez total.

Catalisador	Aditivo	Medida de acidez total (mmol.g <sup>-1</sup> )
C0c	-	0,10
C1c	metanol	0,37
C2c	etanol	0,26
nC3c	n-propanol	0,36
nC4c	n-butanol	0,18
nC8c	n-octanol	0,23

Tabela 3: Velocidade intrínseca da transformação do etanol em 623 K.

Catalisador	% de Conversão do Etanol	r <sub>i</sub> (μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )x10		
		Etileno	éter etílico	Acetaldeído
C0c	45	3,6	0,87	0,45
C1c	42,3	4,7	0,53	0,77
C2c	39,5	3,0	0	0
nC3c	22,0	2,9	0	0
nC4c	19,6	0,9	0	0
nC8c	30,5	2,6	0	0

Os outros catalisadores obtidos mostraram 100% de seletividade para a formação de etileno. Estes resultados mostram que o aumento no número de carbonos na cadeia do álcool modificou as propriedades superficiais do óxido.

Verificou-se que existe uma correlação entre a conversão de etileno, a 613 K, e a acidez total dos óxidos, com exceção dos catalisadores C0c e C1c, conforme mostrado na figura 3a. Explica-se estas exceções ao fato destes dois catalisadores apresentarem, além da alta conversão em etileno, a formação de éter e acetaldeído. A 623 K, o mesmo comportamento foi observado (figura 3b), exceto para o nC3c, que,

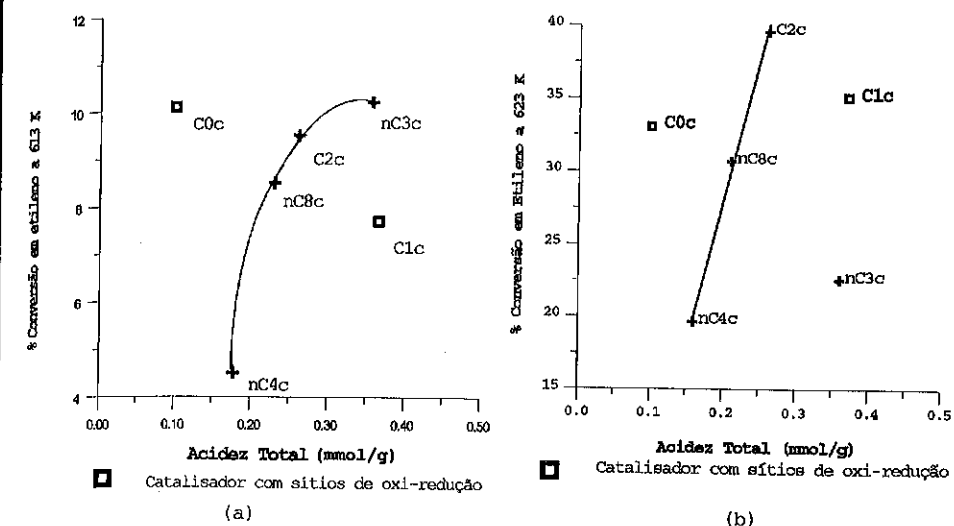


FIGURA 3 : Conversão do etanol em etileno, em função da acidez total, (a) a 613 K e (b) a 623 K.

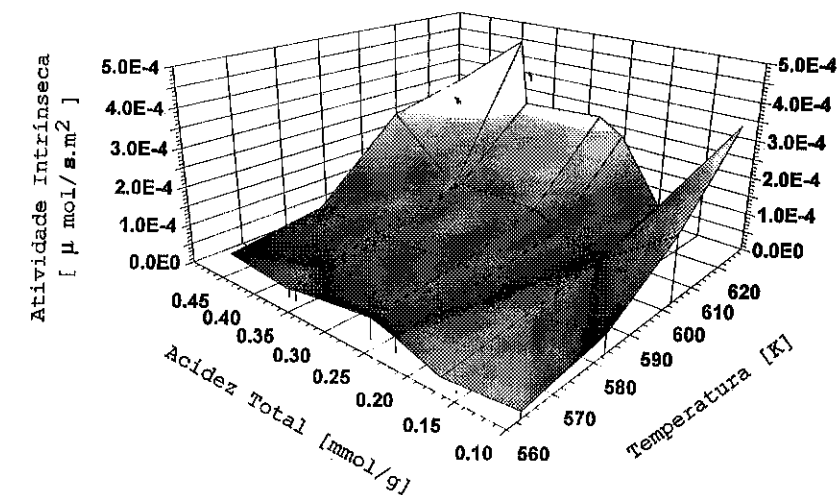


FIGURA 4 : Gráfico de atividade intrínseca em relação a acidez total em várias temperaturas.



apesar de possuir acidez semelhante a  $\text{Clc}$ , foi o único que apresentou formação de poros na faixa de 500 a 800 Å conforme mostrado na figura 1.

Foi constatado, ainda, que a atividade intrínseca destes materiais, em relação a reação de desidratação, exibe uma correlação com a acidez total do catalisador e aumenta com a elevação da temperatura, conforme mostrado na figura 4.

#### 4. CONCLUSÕES

A presença de aditivos, álcoois de cadeia com mais de um átomo de carbono não alterou de maneira significativa a superfície específica, mas modificou a porosidade e ainda, os sítios ativos da superfície de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , isto é, causou a supressão dos sítios ácidos de Brønsted e de oxi-redução, gerando catalisadores 100% seletivos para a formação de etileno.

A partir deste método de preparação, pode-se sintetizar catalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , bastante promissores, com estabilidade térmica e seletivos para a produção de etileno.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Tanabe, K.; Tizuca, T.; Catalytic Properties of Niobium Compounds - Niobium Technical Reports - CBMM, III - SP, 1985.
- (2) Ko, E.I.; Catalysis Today - Niobium Review - 1989.
- (3) Gonzalez, W.A. e col.; 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador - Ba, 1991.
- (4) Matyi, R.J. e col.; Catal. Rev. Sci. Eng.; 29 (1987), p. 41.
- (5) Gonzalez, W.A. e col.; 5º Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá - SP, 1989.
- (6) Trimm, D.L. e col.; Applied Catalysis; 56 (1989), p. 187.
- (7) Tôrres, E.F.; Tese de Mestrado; "Controle das Propriedades Texturais e Superfícias do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ "; Instituto Militar de Engenharia - RJ; 1994.
- (8) Tanabe, K.; Solids Acids and Bases - Its Catalytic Properties; Kodansha, Toquio; 1970.

### CATALISADORES BIFUNCIONAIS DE $\text{ZnO}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SO}_4)_z$ PARA TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL

· Gilberto Garcia Cortez<sup>1</sup>  
· José Maria Correa Bueno<sup>2</sup>

#### RESUMO

Os precursores dos óxidos de alumínio e zinco, com diferentes relações molares de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$ , foram obtidos por coprecipitação contínua a partir de soluções de sais de alumínio e zinco com um agente coprecipitante. Os precursores contendo sulfato foram obtidos através de troca iônica em coprecipitados com estrutura tipo hidrotalcita. Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico dos precursores a 673K. Os precursores e óxidos foram caracterizados por difração de raios-X (DR-X), análise termogravimétrica (ATG), análise calorimétrica diferencial (DSC), espectroscopia infravermelho (IV), análises químicas e medidas de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ). A presença do ânion sulfato nos óxidos desenvolve propriedades ácidas, favorecendo a desidratação do etanol e formação de butadieno.

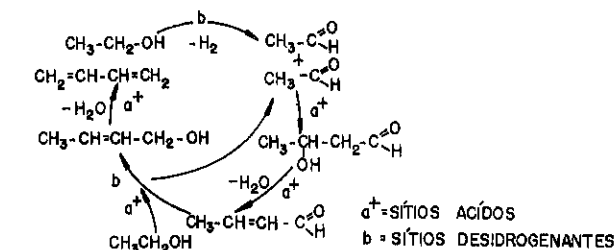
#### ABSTRACT

The precursors of aluminum and zinc oxides, with different  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  molar ratios, were obtained by continuous coprecipitation from solutions of aluminum and zinc salts with a coprecipitating agent. The precursors containing sulphate were obtained by ion exchange in coprecipitates having a hydrotalcite type structure. The oxides were obtained by thermal treatment of the precursors at 673K. The precursors and oxides were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IR), chemical analyses and measurement of specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ). The presence of sulphate anion in the oxides develops acid properties, favouring ethanol dehydration and butadiene formation.

#### 1. INTRODUÇÃO

Arata, K. et alii (1) estudaram a transformação do etanol sobre os catalisadores de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  contendo vários teores de  $\text{ZrO}_2$ . O catalisador contendo 50 mol % de  $\text{ZrO}_2$  foi o que apresentou acidez e atividade máxima. A formação do butadieno foi explicada por ambas reações de desidratação e desidrogenação em sítios ácidos e básicos do  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

A rota reacional para transformação do etanol à butadieno foi estudada por Quattlebaum, W.M. et alii (2) usando catalisadores de  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ . Estes autores sugerem a seguinte rota reacional:



1- Prof. Dr., Pós-Doutorando do DEQ/UFSCar.

2- Prof. Dr. do DEQ/UFSCar

Os sítios ácidos (a) e básicos ou desidrogenantes (b), são importantes para a transformação direta do etanol à butadieno, sendo que as propriedades ácido-base devem ser controladas, para obtenção do aumento do rendimento em butadieno no sistema  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ .

A matriz óxida de alumínio e zinco, sem a presença de ânions sulfato, apresenta propriedades desidrogenantes e formação de acetatos a partir do etanol (3). Com a presença de ânions sulfato, a mistura de óxidos apresenta propriedades desidratantes e desidrogenantes, propiciando a formação de butadieno a partir do etanol. Com o aumento do teor de sulfato no óxido, tem-se um decréscimo da atividade para a formação de acetato de etila e um aumento na formação de butadieno.

Neste trabalho se pretende obter precursores com estruturas tipo hidrotalcita cristalinas contendo ânions sulfatos intercalados com diferentes composições de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  e também obter precursores contendo ânions sulfato obtidos através de troca iônica com uma solução de sulfato de amônio. Além disso, se pretende estudar a influência da composição da matriz óxida nas propriedades catalíticas para transformação do etanol.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

As difrações de raios-X (DR-X) dos precursores foram feitas a partir do método do pó, utilizando-se um difratômetro Rigaku-Miniflex, com uma radiação  $\text{K}\alpha$  do cobre em filtro de níquel.

As medidas de área superficial específica total (método BET) dos catalisadores foram realizadas por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, usando-se o medidor de área superficial específica CG-2000.

As curvas de análise de calorimetria diferencial (DSC) e a termogravimetria (ATG) dos precursores foram realizadas em um termo-analizador Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 em atmosfera oxidante, utilizando-se uma velocidade de aquecimento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos precursores foram obtidos em um espectrofotômetro Bomen-Michelson na região entre 400 e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , usando-se pastilhas de KBr.

O teor de alumínio e zinco nos óxidos foram determinados por absorção atômica em um espectrofotômetro AA 1475 Intralab. O teor do ânion sulfato nos óxidos foram determinados por turbidimetria, segundo o método descrito por Vogel (4).

Os precursores de Al e Zn foram obtidos por coprecipitação em um reator de mistura contínuo utilizando-se sais de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e sais de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{ZnSO}_4$  com NaOH. As condições de coprecipitação foram controladas em diferentes condições, na região de: relação molar de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  entre 0,3 e 0,7; pH entre 7,5 e 10 e temperatura de coprecipitação ( $T_C$ ) entre 313 K e 353 K.

Na Tabela 1 estão apresentados as diferentes condições de preparação dos precursores, relação molar de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$ , teor do ânion sulfato ( $\text{SO}_4 = \% \text{ peso}$ ) e área superficial específica ( $S_{\text{BET}} = \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Tabela 1. Condições de preparação dos precursores, relação molar de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  nominal e experimental (óxido), teor do ânion sulfato ( $\text{SO}_4 = \% \text{ peso}$ ) e área superficial específica ( $S_{\text{BET}} = \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) do óxido.

Amostra	A-C	$\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}^*$	$\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}^{**}$	pH	$T_C$ (K)	$\text{SO}_4$ (%)	$S_{\text{BET}}$
1	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,30	0,33	9,0	330	6,4	180
2	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,40	0,44	9,0	333	8,5	144
3	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,50	0,54	9,0	326	12,5	108
4	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,50	0,49	9,0	333	0,0	179
5	NaOH	0,30	0,31	10,0	313	19,1	50
6	NaOH	0,45	0,46	9,0	313	24,4	191
7	NaOH	0,50	0,49	7,5	333	22,3	108
8	NaOH	0,70	0,69	8,0	313	23,7	67
9	NaOH	0,70	0,71	10,0	313	4,7	280
10	NaOH	0,70	0,70	10,0	353	1,5	262

A-C = agente coprecipitante,  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}^*$  = molar nominal,  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}^{**}$  = molar experimental

As suspensões das amostras de 1 a 3, dos coprecipitados obtidos através dos sais de nitrato de Al-Zn, foram filtradas e lavadas com água destilada para a remoção de íons em suspensão. Após a lavagem, as amostras foram submetidas a uma troca iônica com uma solução de sulfato de amônio (1M) a 333 K. Depois de um envelhecimento de 16 horas, as amostras foram novamente lavadas e depois secas em estufa a 333 K.

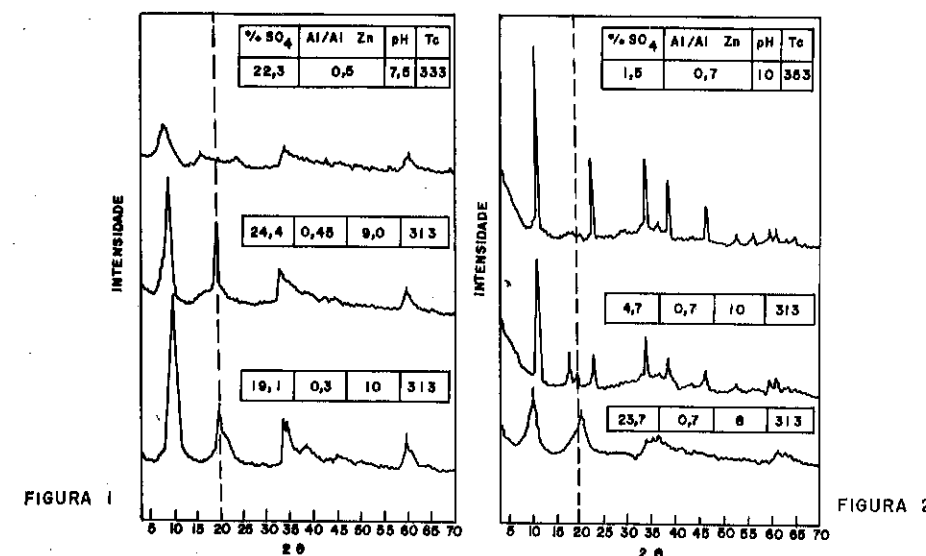
As suspensões das amostras de 5 a 10, dos coprecipitados obtidos através dos sais de sulfato de Al-Zn, foram filtradas e lavadas com água destilada para a remoção de íons em suspensão. Após a lavagem as amostras foram secas em estufa a 333 K.

Os óxidos foram obtidos por calcinação em fluxo de ar sintético a 673 K por 4 horas.

Os ensaios de atividade catalítica foram efetuadas em um reator de leito fixo, alimentando-se etanol anidro na pressão de  $10^3 \text{ mmHg}$ , sendo operado nas temperaturas de 603 K, 623 K e 633 K e fator tempo de residência ( $W/F_{A0}$ ) de  $33,4 \text{ g cat}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O efluente do reator foi analisado por cromatografia de gás, usando-se uma coluna empacotada de Chromosorb-102.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 representam os difratogramas DR-X dos precursores obtidos por coprecipitação a partir dos sais de sulfato de alumínio e zinco com diferentes relações molares de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  e condições de coprecipitação.



Figuras 1 e 2. Difratogramas de DR-X dos precursores das amostras de 5 a 10.

Os precursores (amostras 5, 6, 7) com relação molar de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  entre 0,3 a 0,5; apresentam por DR-X (Figura 1), a presença de uma fase tipo hidrotalcita (HY) de estrutura formada por camadas de hidróxido de alumínio-zinco do tipo brucita, com ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  intercalados, neutralizando as cargas residuais dos alumínio nestas camadas. Por outro lado, a medida em que aumenta a relação de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$  de 0,3 a 0,5 se observa um deslocamento da intensidade do pico de DR-X para a esquerda, indicando uma maior interação de ânions sulfatos intercalados entre as lamelas da fase tipo brucita.

A Figura 2 apresenta os resultados de DR-X dos precursores com relação molar de  $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn} = 0,7$  (amostras 8, 9, 10). Neste caso, os precursores apresentam uma baixa sensibilidade do teor de ânions sulfato frente as condições de coprecipitação adotada. O precursor com alto teor de sulfato ( $\% \text{SO}_4 = 23,7 \text{ peso}$ ) apresenta-se quase amorfo a DR-X e o precursor com baixo teor de sulfato ( $\% \text{SO}_4 = 4,7 \text{ peso}$ ) apresenta-se

crystalino a DR-X, indicando uma fase tipo hidrotalcita com ânions sulfato intercalados entre as lamelas da camada tipo brucita. Por outro lado, o precursor com pequenos teores de ânions sulfato ( $\%SO_4 = 1,5$  peso) apresenta fase lateral de hidróxido de zinco (5) e fase tipo hidrotalcita de estrutura formada por camadas de hidróxido de alumínio-zinco do tipo brucita, com ânions carbonatos intercalados, neutralizando as cargas residuais dos alumínio nestas camadas (6).

A Figura 3 mostra os DR-X dos precursores de alumínio-zinco-sulfato (amostras 1, 2, 3) obtidos por troca iônica. Observa-se neste caso que o aumento da relação molar de Al/Al+Zn entre 0,3 a 0,5 proporciona um deslocamento dos picos de DR-X das fases tipo HY-SO<sub>4</sub> para a esquerda, a qual se deve a uma maior quantidade de ânions sulfato intercalados entre as camadas da fase tipo brucita. Por outro lado, as análises químicas revelaram (Tabela 1) que estes precursores apresentavam uma menor quantidade de íons zinco após a troca iônica com uma solução de sulfato de amônio. Esta perda de íons zinco se deve, provavelmente, a uma formação de um complexo de zinco-amônio na estrutura tipo brucita, a qual permitiria, através de troca iônica com o ânion existente ( $CO_3^{2-}$ ), a inclusão de ânions sulfato nas camadas interlaminares.

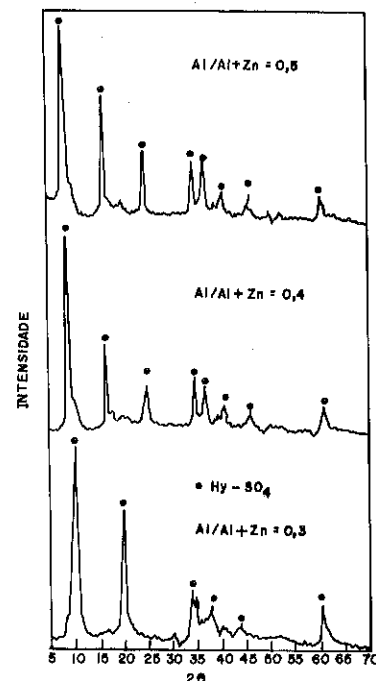


Figura 3. Difratomogramas de DR-X dos precursores das amostras de 1 a 3

Com relação aos espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 4), algumas diferenças podem ser observadas com respeito a composição dos precursores de HY-CO<sub>3</sub> (Figura 4a) e HY-SO<sub>4</sub> (Figura 4b), amostras 4 e 3, respectivamente. Na região entre 1540 e 590 cm<sup>-1</sup> (Figura 4a) foram encontradas bandas de absorção de água e ânions carbonatos (7). O aparecimento de duas bandas intensas na região entre 1420 e 1330 cm<sup>-1</sup> e a presença de um ombro a 1050 cm<sup>-1</sup> são evidências de um baixo sítio de simetria dos ânions carbonatos nas intercamadas do precursor. Além disso, a alta intensidade da banda de absorção a aproximadamente 1540 cm<sup>-1</sup> sugere que esta banda não seja somente relativa a vibrações das ligações de água, como também, por hipótese, devido a presença de ânions bicarbonato (8). A baixa simetria dos ânions carbonatos e a provável presença de ânions bicarbonatos não são contraditórias e ambas devem estar presentes na amostra de Al-Zn após a coprecipitação. Por outro lado, se observa também uma

diminuição das bandas referentes aos carbonatos na região entre 1640-1400 cm<sup>-1</sup> (Figura 4b), quando ocorre a substituição do ânion carbonato pelo ânion sulfato através da troca iônica. Esta diminuição da banda está em concordância com os resultados observados por difração de raios-X.

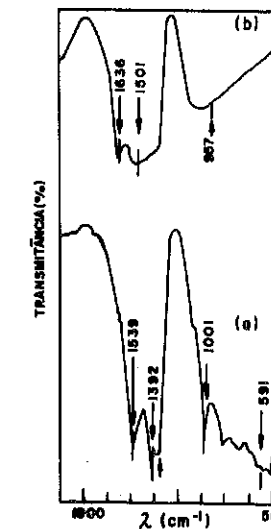


Figura 4. Espectros de IV dos precursores de HY-CO<sub>3</sub> (a) e HY-SO<sub>4</sub> (b).

Analisando os dados referentes à evolução térmica (DSC) e perdas de massa (ATG) do coprecipitado de Al-Zn (amostra 4) na Figura 5, observa-se na região entre 296 K e 1273 K a presença de dois picos endotérmicos, sendo o primeiro pico (368,9 K) referente a perda de água física fracamente adsorvida na superfície da fase hidrotalcita, enquanto que o segundo pico (472 K) representa as perdas de água na intercamada e também a decomposição de hidróxicarbonatos da fase hidrotalcita.

A Figura 6 representa a evolução térmica (DSC) e perdas de massa (ATG) do coprecipitado de Al-Zn-SO<sub>4</sub> (amostra 3). Observa-se neste caso que existe quatro picos endotérmicos, sendo os dois primeiros (363,8 K e 457 K) representados pela perda de água física e da intercamada da fase hidrotalcita, respectivamente, enquanto que o terceiro pico a 556,8 K, representa a decomposição de hidróxicarbonatos da estrutura tipo hidrotalcita. Por outro lado, o pico endotérmico a 1157,5 K representa a decomposição dos ânions sulfatos nas intercamadas do espinélio.

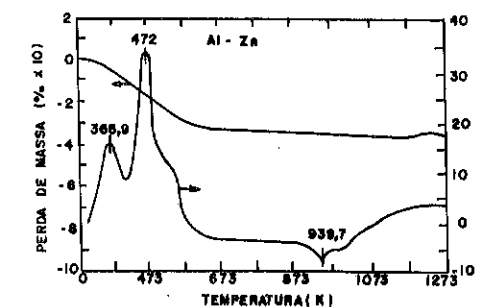


Figura 5. Termogramas de ATG e DSC da amostra 4

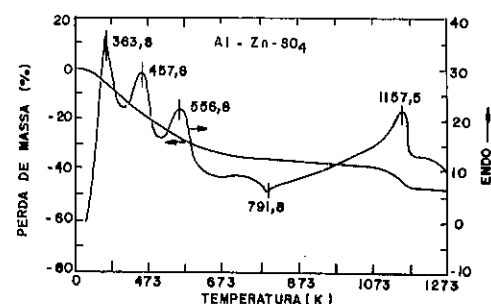


Figura 6. Termogramas de ATG e DSC da amostra 3

Na Tabela 2 estão indicados os resultados de atividade catalítica dos catalisadores na transformação do etanol a temperatura de 603 K e fator tempo de residência ( $W/F_{A0}$ ) igual a 33,4 g cat.h.mol<sup>-1</sup>.

Tabela 2. Conversão de etanol ( $X_1$  %) a 603 K em diferentes produtos de reação, relação molar Al/Al+Zn (nominal), teor do ânion sulfato ( $SO_4 = \% \text{ peso}$ ) e área superficial específica ( $S_{BET} = m^2.g^{-1}$ ) do óxido.

Amostra	Al/Al+Zn*	$X_O$	$X_E$	$X_A$	$X_B$	$X_{Ac}$	$X_{Acet}$	$SO_4$ (%)	$S_{BET}$
1	0,30	0,5	4,2	6,3	12,2	0,0	0,5	6,4	180
2	0,40	0,8	5,1	7,0	10,5	0,0	0,3	8,5	144
3	0,50	1,2	8,4	7,9	8,4	0,0	0,1	12,5	108
4	0,50	2,7	0,5	13,2	0,3	0,0	13,8	0,0	179
5	0,30	2,2	7,5	19,0	12,1	0,0	0,7	19,1	50
6	0,45	9,8	13,0	20,0	25,2	0,4	0,0	24,4	191
7	0,50	2,7	12,2	17,0	14,6	0,0	3,5	22,3	108
8	0,70	6,0	28,8	9,6	8,6	0,1	2,3	23,7	67
9	0,70	2,4	4,1	8,0	5,7	0,2	7,0	4,7	280
10	0,70	1,8	1,5	9,8	0,5	0,5	13,5	1,5	262

$X_O$  = Eteno       $X_B$  = Butadieno       $X_A$  = Acetaldeído      Al/Al + Zn\* = relação molar nominal  
 $X_E$  = Éter Dietílico       $X_{Ac}$  = Propanona       $X_{Acet}$  = Acetato de Etila

A partir dos resultados de atividade catalítica apresentado pela Tabela 2, verifica-se:

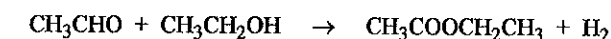
- Os catalisadores de Al-Zn-SO<sub>4</sub>, amostras de 1 a 3, obtidos a partir de troca iônica, apresentam uma maior atividade na transformação do etanol em éter dietílico e eteno quando se aumenta o teor de ânions sulfato no óxido. Com a diminuição da relação molar de Al/Al+Zn, verifica-se um crescimento na atividade para formação de butadieno. Esse crescimento se deve principalmente ao aumento da relação de sítios desidrogenantes/sítios desidratantes que conduzem a uma menor formação de éter dietílico e eteno, proporcionando assim uma maior atividade na transformação do etanol em butadieno.

- As amostras de 5 a 7 apresentam uma atividade crescente na transformação do etanol em butadieno, passando por um máximo na região de Al/Al+Zn = 0,45. Esta atividade máxima em butadieno se deve principalmente ao maior teor de ânions sulfato no óxido que proporciona uma maior condensação do acetaldeído em sítios ácidos e também, provavelmente, a uma maior distribuição dos ânions sulfato no óxido ( $S_{BET} = 191 m^2.g^{-1}$ ).

- As amostras de 8 a 10, com relação molar de Al/Al+Zn = 0,7, apresentam um aumento da atividade para formação de butadieno a medida em que aumenta o teor de ânions sulfato no catalisador. Com o aumento do teor de ânions sulfato, verifica-se também um aumento relativo na produção de éter dietílico e eteno, devido a maior acidez do óxido. Por outro lado, a medida em que diminui o teor de ânions sulfato no

catalisador se verifica um forte aumento na atividade para formação de acetato de etila, a qual se deve a uma maior densidade de sítios desidrogenantes (sítios básicos).

- O catalisador (amostra 4) obtido a partir do precursor de HY-CO<sub>3</sub>, apresenta apenas atividade para desidrogenação e formação de acetato de etila, que poderia ser formado pela reação do acetaldeído com etanol (9, 10), através de um intermediário hemiacetal sobre a superfície tipo espinélica livre de ânions sulfato:



- Comparando-se os resultados de atividades das amostras de 5 a 8, as quais apresentam um alto teor de ânions sulfato e que foram obtidas de precursores HY-SO<sub>4</sub>, estes óxidos apresentam uma maior atividade desidratante do etanol a medida em que aumenta a relação molar de Al/Al+Zn de 0,3 a 0,7; havendo neste caso um provável equilíbrio da relação de sítios desidrogenantes/sítios desidratantes. Por outro lado, verifica-se também que a atividade para formação de butadieno apresenta um ponto máximo na região de Al/Al+Zn = 0,45; a qual se deve a uma maior concentração de ânions sulfato e maior área específica do óxido.

Estes resultados mostram que a composição Al-Zn-SO<sub>4</sub> são fundamentais para a formação de óxidos com propriedades catalíticas bifuncionais (desidrogenante-desidratante) ativa e seletiva para transformação do etanol em butadieno.

#### 4. CONCLUSÕES

Os catalisadores mais ativos para transformação do etanol em butadieno foram obtidos através de precursores formados a partir de sais de sulfato de Al-Zn com estrutura tipo hidrotalcita (HY-SO<sub>4</sub>).

A presença de ânions sulfato desenvolve propriedades ácidas nos óxidos, proporcionando a desidratação do etanol e formação do butadieno, possivelmente através da condensação aldólica do acetaldeído.

O aumento da atividade nos catalisadores de relação molar de Al/Al+Zn = 0,3; obtidos através de troca iônica com uma solução de sulfato de amônio, se deve provavelmente a um equilíbrio na relação entre os sítios ácidos/sítios básicos e também a uma maior área específica do óxido, favorecendo assim a uma maior transformação do etanol em butadieno.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao auxílio à pesquisa dado pela FAPESP (Proc. 90/3729-8) e pelo CNPq (Proc. 403459/91-5 e 300031/93-9), que contribuíram na realização deste trabalho.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) K. Arata and H. Sawamura; Bull. Chem. Soc. Japan 48, 3377 (1977).
- (2) W. M. Quattlebaum, W. J. Taussaint and J. T. Dunn; J. Am. Chem. Soc. 69, 593 (1947).
- (3) J. M. C. Bueno, S. G. C. de Castro and G. G. Cortez; XIV Con. Iber. Am. Catal., Chile, 807 (1994).
- (4) A. I. Vogel; Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Logman, New York (1981).
- (5) R. Giovanoli, H. R. Oswald and W. Feitknecht; Helv. Chim. Acta 49, 1971 (1966).
- (6) S. Miyata; Clay and Clay Minerals 31(4), 305 (1983).
- (7) K. Nakamoto; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley, New York (1978).
- (8) C. J. Serna, J. L. White and S. L. Herm; J. Pharm. Sci. 67, 324 (1977).
- (9) D. J. Elliott and F. Pennella; J. Catal. 119, 359 (1989).
- (10) K. Kawamoto and Y. Nishimura; Bull. Chem. Soc. Japan. 44, 819 (1971).

IMOBILIZAÇÃO CONTROLADA DE ESPÉCIES VO<sub>x</sub> SOBRE θ-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DO PROPANO.

- Sandra Matias Damasceno<sup>1</sup>
- Stella R. Reis da Costa<sup>2</sup>
- Paulo Gustavo Pries de Oliveira<sup>3</sup>

## RESUMO

Um estudo de deposição controlada de espécies VO<sub>x</sub> sobre θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizado usando-se a técnica de ancoragem a partir do VOCl<sub>3</sub>. Os sólidos foram caracterizados por análise química, BET, DRX, FTIR, TPR e PIE. Os catalisadores VO<sub>x</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram avaliados para a reação de oxidação desidrogenante do propano. Os resultados mostraram ser o método de ancoragem eficiente no controle das espécies depositadas, permitindo associar o teor destas com a seletividade em propeno.

## ABSTRACT

A study of controlled immobilization of supported VO<sub>x</sub> species on θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was realized using the grafting method from VOCl<sub>3</sub>. The solids has been characterized by chemical analysis, BET, DRX, FTIR, TPR and PIE. VO<sub>x</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were evaluated to the oxidative dehydrogenation of propane reaction. The results showed that the grafting method is efficient on the control of the immobilized species permitting to associate the loading of these species with the selectivity in propene.

## 1. INTRODUÇÃO

A oxidação desidrogenante do propano vem sendo estudada utilizando-se catalisadores mássicos do tipo V-Mg-O<sup>(1,2)</sup> e catalisadores suportados do tipo VO<sub>x</sub>/AlNbO<sub>4</sub><sup>(3,4)</sup>, VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(5,6)</sup>. Tem sido observado que o uso da alumina como suporte proporciona um abaixamento da temperatura reacional da ordem de 100 °C em relação aos catalisadores mássicos do tipo V-Mg-O<sup>(5)</sup>.

No presente trabalho foram preparados catalisadores do tipo VO<sub>x</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pela técnica da ancoragem a partir do VOCl<sub>3</sub>, controlando-se o teor de vanádio imobilizado, correspondendo a 1,0 e 0,5 monocamadas

- 1 Aluno Mestrado Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
 2 DSc - Professora - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
 3 DSc - Instituto Nacional Tecnologia - Divisão de Catalise

equivalentes. Estes sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas (AQ, BET, DRX, FTIR, TPR, PIE) e testados para a reação de oxidação desidrogenante do propano a propeno.

## 2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pela técnica da ancoragem a partir do VOCl<sub>3</sub> diluído em ciclohexano previamente tratado com sódio metálico sob refluxo. O suporte usado, θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi obtido a partir da γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada a temperatura de 1.000 °C por 16 horas. Para o catalisador com teor de vanádio correspondente a 1,0 monocamada equivalente, doravante denominado sólido A, foi usado um excesso de VOCl<sub>3</sub>. Para o catalisador correspondente 0,5 monocamada equivalente, doravante denominado sólido B, foi usado teor de vanádio calculado a partir da concentração deste elemento imobilizado no sólido A. Ambos os precursores foram calcinados a temperatura de 550 °C por 5 horas sob fluxo de ar.

## 3. RESULTADOS

## a) Análise Química

Os resultados da análise química para os sólidos A e B são mostrados na tabela I. A dosagem de vanádio foi feita usando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 175.

TABELA I Análise Química

Sólido	% vanádio (p/p)	θ
A	3,34	1,12
B	1,74	0,59

θ = grau de cobertura, calculado a partir da área projetada do VO<sub>2,5</sub> = 0,165nm<sup>2</sup> e da área específica do suporte.

## b) Medida de Área Específica

Foi usado o método dinâmico, fisissorção de nitrogênio a 77 K e a equação de BET. Foi utilizado o equipamento CG 2000 e os sólidos foram previamente tratados a 300 °C por 3 horas sob fluxo de nitrogênio. Os resultados são mostrados na tabela II.

TABELA II Análise B.E.T.

Sólidos	Área (m <sup>2</sup> /g)
θ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,6
A	46,6
B	49,7

c) Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Phyllips modelo PW 729, fonte de radiação CuKα e 40° < 2θ < 10°. Os espectros são apresentados na Figura 1.

d) Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um aparelho Nicolet, modelo Magna 750 sendo a região analisada compreendida entre 4.000-3.500 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas puras, contendo 20 mg de massa. Foi utilizada célula de vidro convencional com janelas de CaF<sub>2</sub>, sendo as amostras submetidas ao seguinte tratamento térmico: 300 °C sob vácuo primário por 2 horas passando-se para vácuo secundário a mesma temperatura pelo mesmo período de tempo.

e) Termo-Redução Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos sólidos A e B, foram obtidos em um sistema clássico, usando-se taxa de aquecimento de 15 °C/min, vazão da mistura (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) de 30 ml/min, composição de 5 % de H<sub>2</sub> e massa de amostra correspondente a 10 mg de vanádio. As curvas são mostradas na figura 3.

f) Ponto Isoelétrico (PIE)

A determinação do PIE, foi feita pelo método de titulação de massa, usando-se um potenciômetro modelo Procyon digital. Os resultados são mostrados nas Figuras 4, 5 e 6.

g) Atividade Catalítica

Os dados de atividade catalítica para a reação de desidrogenação oxidativa do propano foram obtidos através de um sistema teste catalítico

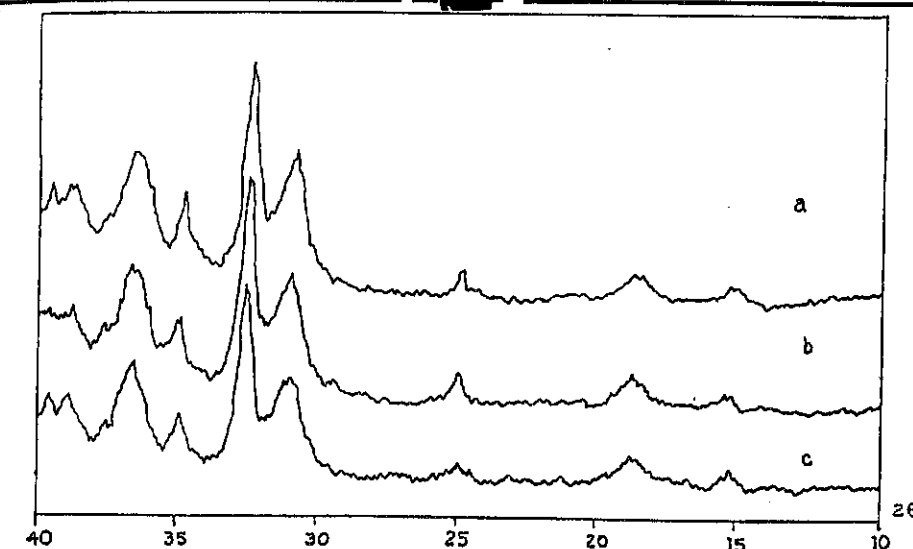


Figura 1. Difração de Raio-X: (a) θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) sólido B; (c) sólido A

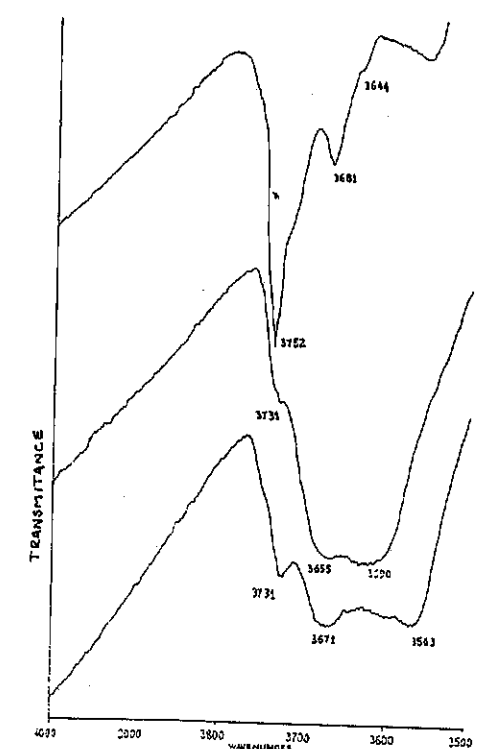


Figura 2. Infravermelho com Transformada de Fourier. (a) θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) sólido A; (c) sólido B.

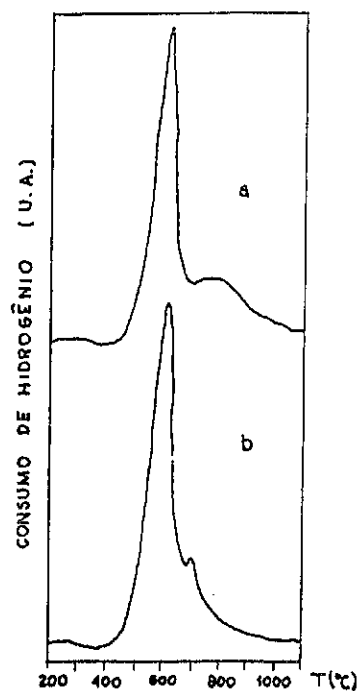


Figura 3. Termo-Redução Programada. (a) sólido B; (b) sólido A.

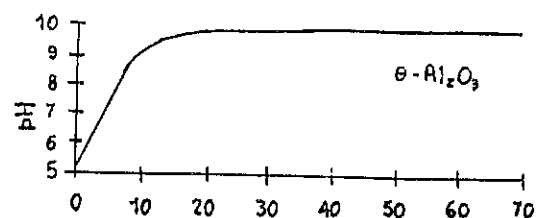


Figura 4. Ponto Isoelétrico  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

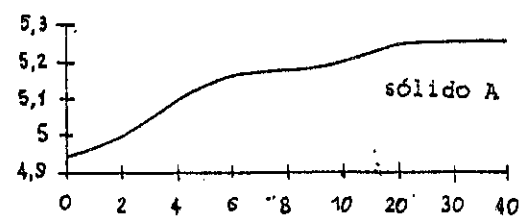


Figura 5. Ponto Isoelétrico sólido A.

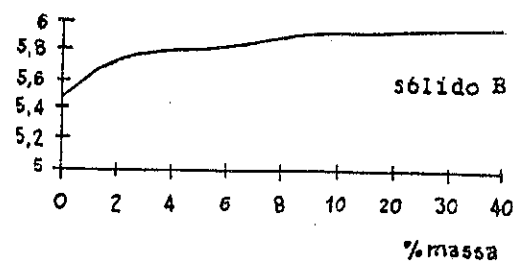


Figura 6. Ponto Isoelétrico sólido B.

convencional, com análise cromatográfica em linha. Foram usadas concentrações de propano em ar de 2 % molar e massa catalítica variável de forma a favorecer conversões da ordem de 10 %. O propano e o propeno foram analisados por um cromatógrafo de ionização de chama, modelo CG 37, com coluna Porapak Q em aço inox de 1/8" de diâmetro interno e 3 m de comprimento. A temperatura do forno foi de 70 °C e a vazão do gás de arraste, nitrogênio, de 30 ml/min. O CO e o CO<sub>2</sub> foram analisados por um cromatógrafo de condutividade técnica modelo CG 35 em duas etapas. Na primeira uma coluna de Porapak QS com 1/8" de diâmetro externo e 3 m de comprimento, em aço inox, separava o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Na segunda etapa, uma coluna de peneira molecular 5 Å, 60/80 mesh e 4 m de comprimento separava o O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e o CO. Ambas as colunas operavam a temperatura de 40 °C usando hidrogênio como gás de arraste e vazão 30 ml/min. Os resultados do teste catalítico são apresentados na tabela 3.

TABELA III Atividade catalítica

Sólido	Massa (mg)	Seletividade (%)			Σ (%) (Bal. em C)
		PE	CO	CO <sub>2</sub>	
A	52	38,5	34,7	26,4	99,8
B	107	43,7	25,3	31,0	100,4

Obs: Os resultados foram obtidos a isoconversão de 10 % e a temperatura de 450 °C. O suporte  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou-se inerte para reação, nestas condições. PE = propeno.

#### 4. DISCUSSÃO

Os resultados da análise química (tabela 1) mostram que a imobilização de espécies VO<sub>x</sub> na  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  permite um controle eficiente do teor destas na superfície do suporte. O grau de cobertura  $\theta$  permite verificar que o teor das espécies VO<sub>x</sub> depositados são consistentes com 1,0 e 0,5 monocamadas equivalentes.

Os resultados de área específica mostram que os valores encontrados para os catalisadores A e B não estão distantes daquele encontrado para o suporte puro, indicando que a textura da alumina não foi significativamente afetada pelo método de deposição.

Os aspectos de DRX (Figura 1) indicam para a alumina a fase teta ( $\theta$ ). Para os sólidos A e B, as análises mostram que não houve mudança de fase da alumina após a preparação desses catalisadores. Não foram observados, indícios relativos à presença de fases do tipo  $AlVO_4$ ,  $V_2O_5$  ou demais óxidos de vanádio.

Os espectros de FTIR (Figura 2) mostram para a  $\theta-Al_2O_3$ , bandas relativas às hidroxilas superficiais em 3.752, 3.681 e 3.644  $cm^{-1}$ . Após a imobilização de vanádio, foi observado para o sólido A, o desaparecimento da banda situada em 3.752  $cm^{-1}$ , e o surgimento de uma banda em 3.731  $cm^{-1}$ . Foi também observado o surgimento de duas novas bandas largas em 3.655 e 3.590  $cm^{-1}$ , atribuídas a hidroxilas ligadas ao vanádio. Para o sólido B, os dados mostram um quadro semelhante, não tendo sido totalmente consumidas as hidroxilas em 3.752  $cm^{-1}$ . Foi verificado o surgimento de duas novas bandas em 3.671 e 3.563  $cm^{-1}$ , também atribuídas a hidroxilas ligadas ao vanádio.

Os perfis de TPR (Figura 3) mostram tanto para o sólido A quanto para o sólido B, um pico de redução predominante em 590 °C e outro na faixa entre 710 e 770 °C. Koranne e colaboradores<sup>(7)</sup> têm mostrado para o sólido  $VO_x/\gamma-Al_2O_3$  com baixos teores de vanádio, a presença de dois picos em 440°C e 500°C. Com o aumento do teor de vanádio para patamares da ordem de até 12 %, um terceiro pico a 640°C tem sido observado, sendo atribuído a espécies policondensadas. Roozeboom e colaboradores<sup>(8)</sup> obtiveram um único pico de redução em torno de 427°C para sistemas  $VO_x/\gamma-Al_2O_3$  com teores em vanádio variando entre 0,5 e 3,7 %. Acima destes teores os autores observaram o deslocamento do pico a 427°C para região de mais alta temperatura. Stobbe-Kreammers e colaboradores<sup>(9)</sup> têm observado, no entanto, um comportamento oposto para o sistema  $VO_x/\gamma-Al_2O_3$  preparado por equilíbrio de adsorção, concluindo que as espécies poliméricas se reduzem a temperaturas mais baixas que as monoméricas. Os dados deste trabalho quando comparados com os dados da literatura, mostram que as imobilizações sobre a  $\theta-Al_2O_3$  apresentam  $T_{máx}$  em regiões mais elevadas. Como a técnica de ancoragem apresenta características próximas à formação de espécies dispersas, sugere-se que sobre o sistema  $VO_x/\theta-Al_2O_3$  se formam espécies pouco condensadas.

Os dados de atividade catalítica para a  $\theta-Al_2O_3$  mostram o caráter inerte deste suporte para a reação estudada. O balanço de massa em carbono realizados para os sólidos A e B, da ordem de 100 %, excluem a formação de produtos orgânicos oxigenados. O catalisador A apresenta-se mais ativo do que o B. Como ambos os sólidos apresentaram áreas específicas próximas, esta diferença de atividade pode ser atribuída ao maior teor de vanádio imobilizado em A. Com relação à seletividade em propeno, os sólidos A e B apresentaram valores próximos (isoconversão de 10 %), sendo B mais seletivo, indicando que a natureza dos sítios ativos é de certa forma influenciada pelo teor de vanádio imobilizado. Em ambos os casos foi verificada uma forte tendência à oxidação total (formação de  $CO_2$ ).

##### 5. CONCLUSÃO

O conjunto dos resultados acima permite concluir pela eficiência da técnica de deposição controlada por ancoragem, revelando pequenas modificações texturais, ausência de alteração de fase cristalográfica do suporte, predominância de interação com  $VOCl_3$  com as hidroxilas superficiais do suporte de caráter mais básico (situadas em 3.752  $cm^{-1}$ ) e um aumento de acidez dos catalisadores para um mesmo patamar após a imobilização de vanádio. Foi também observado que o catalisador B, com menores teores em vanádio, mostrou-se um pouco mais seletivo à formação de propeno, surgindo uma certa influência do teor de vanádio imobilizado com a formação desta olefina.

##### BIBLIOGRAFIA

- 1) Chaar, M. A., Patel, D. e Kung, H.H., J. Catal. **109**, 463 (1988).
- 2) Siew Hew Sam, D., Soenen, V. e Volta, J.C., J. Catal. **123**, 417 (1990)
- 3) Oliveira, P.G.P., J.G. e Volta, J.C., J Catal. **137**, 257 (1992)
- 4) Smitas, R.H.H., Seshan, K., Lemreize, H. e Ross, J.R.H., Catalysis Today **16**, 513, (1993)
- 5) Eon, J.G., Olier, R. e Volta, J.C., J. Catal. **145**, 318 (1994)
- 6) Eon, J.G., Oliveira, P.G.P., Lefebvre, F. e Volta, J.C., II World Congress - IV European Workshop Meeting - Benalmadena - 1993
- 7) Koranne, M.M., Goodwin, J.G. e Marcelin, G., J. Catal. **148**, 369 (1994)



- 8) Roozeboom, F., Mittelmeijer-Hazeleger, M.C., Moulijn, J.A., Medema, J., de Beer, V.H.J. e Gellings, P.J., J.Phys. Chem. **84**, 2783 (1980)
- 9) Stobbe-Kreemers, A. W., Leerdam, G. C., Jacobs, G. P., Brongersma, H.H. e Scholten, J. J. F., J. Catal. **152**, 130 (1995)

DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO:  
 CATALISADORES À BASE DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPOSTADO  
 EM Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- . Claudia Maria de Oliveira Raposo<sup>1</sup>  
 . João Batista Baumgartner<sup>2</sup>  
 . Paulo Gustavo Pries de Oliveira<sup>3</sup>

RESUMO:

Neste trabalho um novo grupo de catalisadores é estudado, usando-se como suporte o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e como fase ativa óxido de vanádio depositado por ancoragem a partir do VOCl<sub>3</sub>. O Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é obtido por complexação do tântalo com tanino, a partir de uma amostra de baixa área. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é obtido a partir de uma amostra de baixa área. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é obtido a partir do ácido nióbico. Os sólidos VO<sub>x</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e VO<sub>x</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são caracterizados por análise química, área específica, DRX, BET, TPR, ponto isoelétrico, ATD-ATG e testados para a reação desidrogenante do propano, a 10% de conversão e temperatura de reação de 450°C.

ABSTRACT:

A new catalysts group of active supported vanadium oxide is presented. The supports utilized are Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> which are obtained, respectively, via chemical reaction of metal (Ta) and suitable complex precursor (tanin) followed by appropriate thermal treatment and by the controlled thermal decomposition of industrial niobic acid. The active phase was introduced by the anchorage method utilizing VOCl<sub>3</sub> precursor. The solids obtained were characterized by the followed techniques: chemical analysis, specific surface (BET); ATD-ATG; DRX; TPR; ZPC (isoelectric point). The catalytic activities were performed in the oxidative dehydrogenation of propane reaction tests at low conversion (10%) and fixed temperature of 450°C.

I. INTRODUÇÃO:

O estudo da oxidação desidrogenante do propano tem utilizado catalisadores mássicos à base de óxidos mistos do tipo V-Mg-O, propostos por Kung et al<sup>(1)</sup> e Volta et al<sup>(2)</sup>. Mais recentemente estruturas do tipo VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(3,4)</sup> foram testadas, promovendo um abaixamento da ordem de 100°C, da temperatura de reação, com resultados próximos aos da literatura, para os sistemas mássicos.

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico foi testado para esta reação por ROSS<sup>5</sup> et al, à temperatura de 550°C. Os resultados mostraram conversão da ordem de 1,0% e

<sup>1</sup>MSc. Universidade Federal da Paraíba - PB

<sup>2</sup>DSc. Universidade Federal de São Carlos - SP

<sup>3</sup>DSc. Instituto Nacional de Tecnologia - RJ

seletividade em propeno da ordem de 80%.

Estruturas do tipo V-Nb-O, com teor de  $V_2O_5$  em torno de 1,0% molar foram preparadas por Smits<sup>6</sup> et al pelos métodos de impregnação do metavanadato de amônio, adsorção do acetil acetato de vanadila e coprecipitação usando uma solução amoniaca de oxalatos de nióbio e vanádio. Os resultados mostraram que o catalisador preparado por impregnação apresentou o melhor desempenho.

Neste trabalho são estudados os óxidos de tântalo e nióbio como suporte de catalisadores à base de vanádio, preparados por ancoragem a partir do  $VOCl_3$ , testados para a reação de oxidação desidrogenantes do propano a propeno.

## II) Experimental:

O  $Ta_2O_5$  (suporte A) foi obtido por complexação do tântalo com tanino, a partir de uma amostra de  $Ta_2O_5$ , de baixa área, proveniente do minério de Tantalita-Colombita. O complexo foi seco a  $100^\circ C$  em estufa aerada e calcinado inicialmente a  $450^\circ C$  por 5 horas e em seguida a  $600^\circ C$  por 15 horas sob fluxo de ar.

O  $Nb_2O_5$  (suporte B) usado, foi obtido a partir do ácido nióbio previamente lavado com água destilada e seco em estufa a  $100^\circ C$ . Em seguida o sólido foi calcinado a  $650^\circ C$  por 5 horas.

Os catalisadores  $VO_x/Ta_2O_5$  e  $VO_x/Nb_2O_5$ , doravante denominados A' e B' respectivamente, foram preparados pela técnica de ancoragem cujos suportes foram previamente tratados sob vácuo primário a  $200^\circ C$  por 1 hora usando-se como reagente o  $VOCl_3$ , e como solvente ciclohexano seco com sódio metálico. Os precursores foram submetidos a um tratamento sob fluxo de ar úmido, por 5 horas a  $100^\circ C$  e calcinados por 5 horas sob fluxo de ar seco a temperatura de  $500^\circ C$ .

## III) Resultados:

### a) Análise Química:

Os resultados da análise química dos catalisadores A' e B', revelaram teores de vanádio de 1,17% e 1,25% respectivamente. A dosagem foi feita pela técnica de absorção atômica, usando-se um espectrofotômetro Varian modelo AA 175.

### b) Área específica:

Os resultados de área específica dos suportes e dos catalisadores são mostrados na Tabela I. As análises foram realizadas em um equipamento CG2000 (método dinâmico) baseado no método BET. Os sólidos sofreram pré-tratamento a  $400^\circ C$  por 2 horas sob fluxo de nitrogênio antes de fisiorção de  $N_2$  a 77K.

TABELA I

Área específicas dos sólidos

Sólidos	( $m^2 g^{-1}$ )
A	10,9
B	11,1
A'	10,6
B'	9,6

### c) ATG-ATD

O precursor do  $Ta_2O_5$  complexo tântalo-tanino foi submetido a análise de ATG/ATD em uma termobalança Du Pont modelo TGA 951. Os dados da análise termogravimétrica foram obtidos sob fluxo de ar, vazão de 150ml/min, taxa de aquecimento de  $5^\circ C/min$  no intervalo entre temperatura ambiente e  $900^\circ C$ . A massa de precursor usada foi de 9,74mg. Os dados da análise térmica diferencial foram obtidos à taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$  no intervalo entre temperatura ambiente e  $1200^\circ C$  sendo usado 4,4mg do precursor. As curvas são mostradas na figura 1.

### d) Difração de Raios X

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Philips 1410/00 com fonte de radiação  $CuK\alpha$  de comprimento de onda  $1,54 \text{ \AA}$ .

As amostras foram analisadas no intervalo entre  $2^\circ 2\theta$  a  $60^\circ$ . Para o suporte A, foi estudada a evolução de sua cristalização em função da temperatura de calcinação. Os difratogramas são mostrados na figura 2.

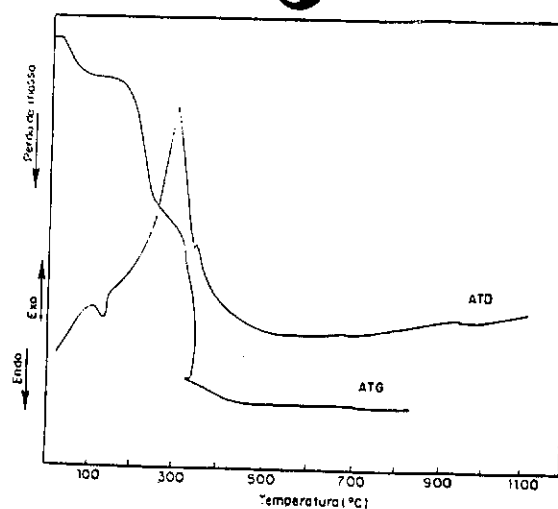


Fig 1. Curvas de ATG-ATD do complexo tântalo-tanino.

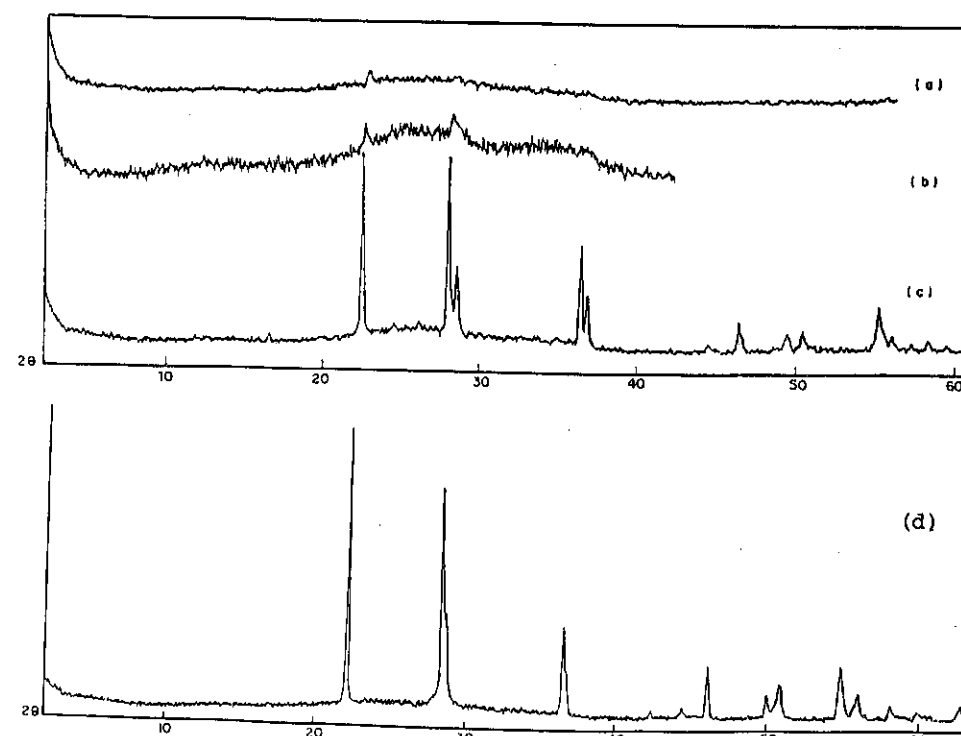


Fig. 2 - Difractogramas de DRX : a,b e c - cristalização do sólido A; d - referente ao sólido B.

e) Ponto isoeletrico:

A determinação do ponto isoeletrico foi feita pelo método de titulação de massa, usando-se um potenciômetro modelo Procyon digital. Os resultados são mostrados nas figuras 3 para A' e B' e figura 4 para A e B.

f) Termo-Redução Programada:

Os perfis de TPR dos sólidos A, B, A' e B' foram obtidos em um sistema clássico, usando-se taxa de aquecimento de 15°C/min, vazão da mistura (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) de 20ml/min, composição de 5%, vazão de nitrogênio 20ml/min e massa de amostra de 18mg. As curvas são mostradas nas figuras 5 e 6.

g) Atividade Catalítica:

Os dados de atividade catalítica para a reação de desidrogenação oxidativa do propano foram obtidos através de um sistema teste catalítico convencional, com análise cromatográfica em linha. Foram usadas concentração de propano em ar de 2% molar, massa variável de forma a favorecer conversões da ordem de 10%. O propano e o propeno foram analisados por um cromatógrafo de ionização de chama modelo CG37, com coluna de Porapak Q em aço inox de 1/8" de diâmetro interno e 3m de comprimento. A temperatura do forno foi de 70°C e a vazão do gás de arraste nitrogênio de 30ml/min. O CO e CO<sub>2</sub> foram analisadas por um cromatógrafo de condutividade térmica modelo CG35 em duas etapas. Na primeira, uma coluna de Porapak QS com 1/8" de diâmetro externo e 3m de comprimento em aço inox, separava o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Na segunda etapa uma coluna de peneira molecular 5A<sup>o</sup>, 60/80 mesh e 4m de comprimento separa o O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO. Ambas as colunas operaram a temperatura de 40°C usando hidrogênio como gás de arraste a vazão de 30ml/min. Os resultados são mostrados na Tabela II.

TABELA II  
Atividade Catalítica (T = 450°C)

Sólido/massa (mg)	Conversão (%)	Seletividade (%)			Σ mas %
		PE	CO <sub>2</sub>	CO	
A/140	13,0	-	100,0	-	100,0
B/200	-	-	-	-	-
A'/200	7,0	8,0	93,0	-	101,0
B'/100	11,0	33,0	40,0	27	100,0

PE= Propeno

Σ = Balanço de massa em carbono

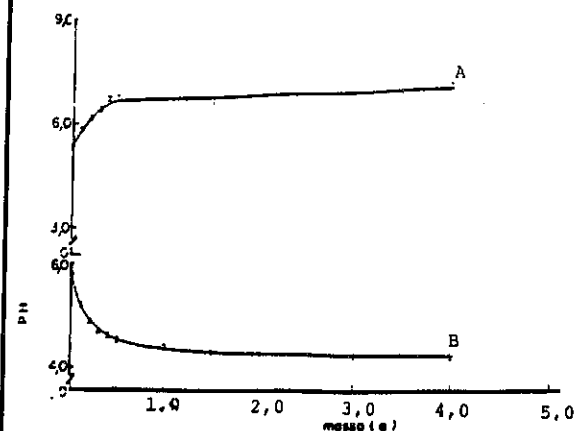


Fig. 3 - Curvas de PIE sólidos A e B

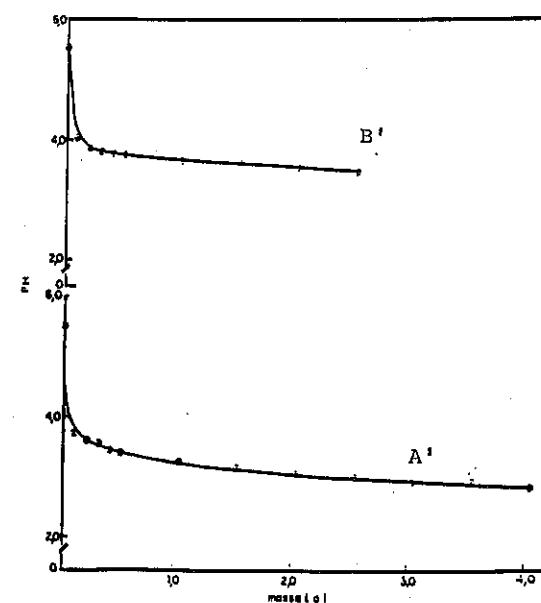


Fig. 4 - Curvas de PIE sólidos A' e B'

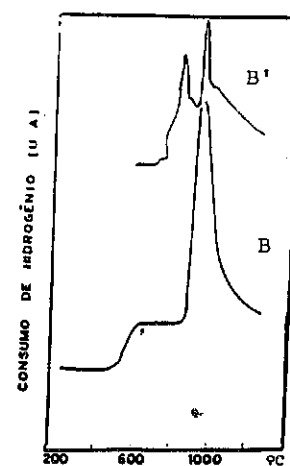


Fig. 5 - TPR dos sólidos B' e B

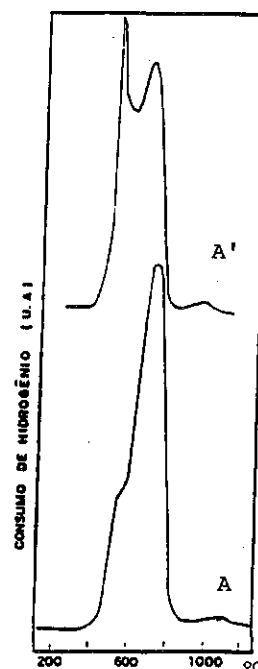


Fig. 6 - TPR dos sólidos A' e A

IV) Discussão:a) Suportes:

O resultado da análise termogravimétrica do precursor do sólido A, complexo tântalo-tânico (figura 1), mostra perdas de massa em quatro etapas distintas. Ao atingir a temperatura de 450°C, essas perdas cessam, indicando a presença de uma fase cristalograficamente definida. Os resultados da análise termo-diferencial para este mesmo precursor apresentam um pico endotérmico a 130°C característico de perda de água e dois outros subsequentes a 302 e 345°C respectivamente.

A análise de difração de raios-X para o sólido A, mostra para a primeira etapa de calcinação (600°C/5h) um sólido totalmente amorfo. Para a etapa seguinte (600°C/10h) é observado a formação de picos discretos, de baixa intensidade, sugerindo um processo de cristalização em curso. Na terceira e última etapa de calcinação (600°C/15h) é observado a formação de um sólido cristalino (figura 2c) que através da comparação de suas raías com dados da literatura, foi definida como sendo a fase cristalográfica L-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para o sólido B, o resultado mostra uma estrutura cristalina (figura 2d) identificada como a fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A comparação entre os difratogramas de A e B evidencia uma forte semelhança estrutural entre ambos, sugerindo que os mesmos são isomorfos.

As análises de área específica para o sólido A, foram realizadas a cada etapa de calcinação. Para o sólido totalmente amorfo, o valor encontrado foi de 25m<sup>2</sup>/g; para o sólido com indícios de cristalização, foi encontrado valor de 15m<sup>2</sup>/g e para o sólido cristalino fase L-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10,9m<sup>2</sup>/g. Para o suporte B, o valor foi de 11,1m<sup>2</sup>/g. Cabe ressaltar que esses valores são basicamente os mesmos para ambos os suportes, situando-os em um mesmo patamar, em relação as suas texturas.

Os valores do ponto isoelétrico para os suportes A e B (7,0 e 4,3 respectivamente) revelam para o sólido B características mais ácidas quando comparado ao sólido A. Esta diferença é observada mesmo possuindo estes sólidos estruturas isomorfas, texturas equivalentes e pertencentes ao mesmo grupo VB da tabela periódica. Uma possível explicação poderia ser encontrada nas origens distintas dos sólidos estudados (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = minério tantalita-columbita e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = ácido nióbio CEMM) ou as diferenças impostas pela natureza dos cátions (Raio atômico, massa específica, etc.).

Os resultados da análise de termo-redução programada mostram características de redução diferentes para ambos os suportes. Para o sólido

A foi observado um pico em 766°C com ombro em 580°C. Para o sólido B foi observado um pico a 950°C e ombro a 600°C.

Os resultados de atividade catalítica para desidrogenação oxidativa do propano para o suporte A mostraram uma forte tendência à oxidação total (formação de CO<sub>2</sub>). Para o suporte B, ficou claro seu caráter inerte nas mesmas condições. Tal fato, pode estar associado a maior facilidade de redução observada por TPR para o sólido A em relação ao sólido B.

O conjunto dos resultados acima permite concluir que a metodologia empregada na preparação destes sólidos possibilitou a obtenção de óxidos com estrutura e textura semelhantes evidenciando características ácidas, perfis de redução e atividade catalítica diferentes.

#### CATALISADORES:

Os resultados da análise química apresentaram teores de vanádio superiores aos de uma monocamada equivalente (0,6% em vanádio) para ambos os sólidos. Este fato evidencia um comportamento não usual, por ser esta técnica de deposição limitada à imobilização de uma monocamada equivalente de espécies VO<sub>x</sub>. Uma provável explicação, seria a ocorrência de uma interação mais forte do cloreto de vanadila com os suportes, ultrapassando o limite das hidroxilas superficiais o que poderia ter sido facilitada por uma redução preliminar destes óxidos durante o pré-tratamento sob vácuo primário a 200°C, uma das etapas da técnica de ancoragem.

Os resultados de área específica, não apresentaram alterações significativas em relação aos suportes, tendo sido mantidos basicamente os mesmos valores.

Os resultados relativos ao ponto isoelétrico apresentaram valores inferiores aos dos suportes puros (A'= 3,5 e B'= 2,8). Estes valores se estabilizaram praticamente em um mesmo patamar, evidenciando um aumento da acidez superficial provocado pelas espécies VO<sub>x</sub> imobilizadas.

Os perfis de TPR para ambos os catalisadores, mostram dois picos de redução, sendo sempre um deles, na mesma região do suporte e o outro a 511°C para A' e 600°C para B', atribuídos às espécies VO<sub>x</sub>. Estes dados, guardam coerência com a literatura<sup>(7)</sup> que associa a redução de espécies em uma única etapa aos baixos teores de vanádio depositados e a uma boa dispersão dessas espécies.

Os resultados da atividade catalítica para a reação de desidrogenação oxidativa do propano a propeno, mostraram ser o catalisador B' mais

ativo e mais seletivo enquanto que o catalisador A', confirma a tendência a oxidação total já observada no suporte A'.

O conjunto dos resultados relativos aos catalisadores confirma a tendência à oxidação total para o sólido A', suportado em óxido de tântalo, que por sua vez apresentou perfil de redução a temperatura mais baixa do que o sólido B', suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Com relação a obtenção de propeno, o sólido B' mostrou-se bem mais seletivo. O abaixamento do ponto isoelétrico, devido a ação do vanádio, para patamares próximos não permite claramente associar as propriedades ácidas destes sólidos com o desempenho catalítico.

#### BIBLIOGRAFIA:

- 1) Chaar, M.A., Patel D. and Kung H.H., J. Catal. 109, 463 (1988).
- 2) Sam D., Svenen, V. and Volta, J.C., J. Catal. 123, 417 (1990).
- 3) Eon, J.G., Pries de Oliveira, P.G., Lefbvre, F. and Volta J.C., Studies in surface Science and Catalysis/New Developments in Selective Oxidation, Vol 82, p 83, 1944, V.V. Corberan and S. Vic Bellon - Editores
- 4) Eon, J.G., Olier, R. and Volta, J.C. - J. Catal. 145, 318 (1994).
- 5) Ross, J. R.H., Smits, R. H. H., Seshan, K. Catalysis Today V. 16, 503-511, 1993.
- 6) Smits, R.H.H., Seshan, K., Leenreize, H; Ross, J.R.H. - Catalysis Today, V. 16, 513-523, 1993.
- 7) Bond, G.C. Applied Catalysis, 71, 1-31, 1991.

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO DIRETA E REVERSA NA  
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE HTS

.Marluce Oliveira da Guarda<sup>1</sup>  
.Valéria Vicentini<sup>2</sup>  
.Maria do Carmo Rangel<sup>3</sup>

RESUMO

Com a finalidade de desenvolver as bases científicas para a obtenção de catalisadores de HTS, foi estudada a influência do método de preparação, e da presença e do teor de cobre, sobre as características e o desempenho de óxidos de ferro contendo cromo. As amostras foram obtidas usando-se técnicas de precipitação direta e reversa. Observou-se que o aumento do teor de cobre dificulta a sinterização e cristalização dos sólidos, facilita a redução do Fe(III) e dificulta a do Fe(II). O método de precipitação direta produziu os catalisadores mais ativos.

ABSTRACT

In order to develop the scientific bases to prepare HTS catalysts, the effect of the preparation method on the catalytic performance of the chromium- and copper-doped hematites, as well as on their characteristics was studied in this work. Samples were prepared by using coprecipitation and inverse coprecipitation methods. It was found that an increase of the amount of copper delays both crystallization and sinterization. This dopant also makes the Fe(III) reduction easier but makes the Fe(II) more difficult. Solids produced by coprecipitation were the most active.

1. INTRODUÇÃO

Monóxido de carbono e vapor d'água reagem, em presença de catalisador adequado, para produzir dióxido de carbono e hidrogênio. O processo conduzido a altas temperaturas (350 a 400°C) é chamado reação de HTS (*High Temperature Shift*) e é uma importante etapa em diversos processos industriais, como síntese da amônia, liquefação do carvão e

<sup>1</sup>Bacharel em Química, aluna de mestrado do Instituto de Química da UFBA

<sup>2</sup>Engenheiro Química da Oxiteno Química S.A.

<sup>3</sup>Doutor em Química, Professor Adjunto do Instituto de Química da UFBA

hidrotratamento de frações pesadas de petróleo, além da produção de hidrogênio para uso direto como combustível (1-3).

Os catalisadores comumente usados nessa reação são óxidos de ferro contendo cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CrO), que retarda a sinterização do sólido (1). Esses materiais são comercializados na forma de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e convertidos na fase ativa (magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) *in situ*, usando o gás de processo. Em muitas plantas industriais, essa mistura gasosa é constituída de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, metano e argônio (3). A redução da hematita é exotérmica e deve ser controlada, de modo a evitar a formação de ferro metálico, que pode catalisar reações indesejáveis, como a formação de hidrocarbonetos (1-4). Nos processos comerciais, grandes quantidades de vapor são requeridas para garantir a seletividade do catalisador.

Recentemente (5), observou-se que o cobre pode ser incorporado ao catalisador convencional, aumentando a sua atividade e seletividade. Isto torna possível conduzir a reação em temperaturas mais baixas e com razões vapor/gás inferiores às usadas industrialmente (0,6), levando a uma redução dos custos de operação. Entretanto, os estudos referentes à preparação e características desses materiais ainda são escassos, em literatura aberta.

Em trabalho anterior (6), verificou-se que, em hematitas dopadas com cromo e cobre, o aumento do teor de cobre dificulta a sinterização e cristalização dos sólidos, sob condições redutoras, e altera os processos de redução do ferro. No presente trabalho, foi estudada a influência do método de preparação sobre esses efeitos e sobre o desempenho desses catalisadores, em relação à reação de HTS.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram obtidos por decomposição térmica de hidróxidos mistos de ferro, cromo e cobre, seguindo um planejamento fatorial de duas variáveis em dois níveis: razão molar Fe/Cu= 10 ou 55; temperatura de calcinação= 300 ou 600°C, mantendo-se constante a relação Fe/Cr=10. Em todos os casos, partiu-se de soluções aquosas 1M de nitrato de ferro, e 0,1M de nitrato de cromo. Na obtenção dos materiais com relação Fe/Cu= 55 e 10, usou-se soluções 0,02M e 0,1M de nitrato de

cobre, respectivamente. Os precursores foram obtidos por co-precipitação direta e reversa, originando as séries C e R, respectivamente. No primeiro caso, adicionou-se uma solução de KOH 6N às soluções dos sais metálicos, previamente misturadas. O gel obtido foi lavado com água a 60°C (6 vezes) e seco em estufa a 120°C. Os sólidos da série R foram preparados por adição simultânea das soluções dos nitratos metálicos à solução do agente precipitante. Todas as amostras foram calcinadas ao ar, a 300 ou 600°C, por 2h. Uma série de sólidos isentos de cobre foi preparada nas mesmas condições.

Os teores de ferro, cromo e cobre nas amostras foram determinados por emissão em plasma, indutivamente acoplado (ICI)-ARI, num instrumento Fisno mini tocha.

Na obtenção dos difratogramas de raios-X, usou-se um difratômetro Shimadzu, mod.XD3A, com radiação Cu-K $\alpha$  gerada a 30 KV e 20 mA e filtro de Ni. As áreas superficiais específicas foram medidas ativando-se as amostras em duas condições: (i) sob fluxo de nitrogênio (100 ml/min), a 120°C e (ii) sob fluxo de uma mistura 50% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (100 ml/min), a 350°C, usando-se um aparelho CG-2000. As medidas de porosidade foram conduzidas num aparelho Micromeritics, mod. Auto Pore II 9220. Um microscópio JEOL, mod. JSM-T300, foi usado na obtenção das micrografias eletrônicas de varredura, operando entre 20 e 30 KV. As microanálises foram conduzidas numa microsonda Noran, acoplada ao microscópio.

A formação da hematita e da magnetita (fase ativa) foi acompanhada por análise térmica (DSC e TG), em atmosfera inerte e redutora, respectivamente. Usou-se um instrumento Du Pont, mod.9000 e fluxo de nitrogênio ou de uma mistura 50% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (300 ml/min) a uma velocidade de aquecimento de 10 graus/min, desde a temperatura ambiente até 600°C.

Os catalisadores foram avaliados em teste microcatalítico, num reator de leito fixo, operando a 370°C e pressão atmosférica, usando-se uma razão vapor/gás=0,6. A reação foi acompanhada por cromatografia a gás, com um instrumento CG-35 acoplado em linha. Após cada experimento, foram medidas as razões Fe(II)/Fe(III) dos catalisadores, para acompanhar a formação e estabilidade da fase ativa, sob as condições da reação. Os teores de Fe(II) foram determinados por titulação com dicromato de potássio (7).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos difratogramas de raios-X, observou-se que, com exceção dos sólidos contendo cobre e calcinados a 300°C, todos os materiais cristalizaram formando hematita. Isto mostra que esse dopante inibe a cristalização a 300°C. Nas amostras calcinadas a 600°C, não foi observada variação significativa no grau de cristalinidade, devido à presença ou ao teor de cobre. Por outro lado, a cristalinidade variou em função do método de preparação, sendo este efeito mais pronunciado nos sólidos sem cobre: as amostras obtidas por co-precipitação direta foram menos cristalinas.

Os resultados de áreas superficiais específicas (Tabela 1) mostraram que esse parâmetro depende do método de preparação dos catalisadores e da presença e do teor de cobre nos sólidos, não havendo, entretanto, uma variação regular. Isto pode ser atribuído aos diferentes defeitos gerados em cada preparação (8), assim como à distribuição heterogênea dos dopantes nos sólidos, como foi detectado pelos experimentos com microsonda (Tabela 2). A partir desses dados, nota-se uma tendência do cromo em se acumular na superfície, enquanto o potássio encontra-se preferencialmente no interior do sólido. Contudo, observa-se que os materiais obtidos por precipitação reversa, e aquecidos a 300°C, apresentaram valores da área mais elevados, sob condições redutoras, em relação àqueles preparados por precipitação direta.

Os experimentos de análise térmica (DSC e TG) mostraram que a formação da hematita é influenciada pelo método de preparação: nos sólidos obtidos por precipitação reversa, o aumento no teor de cobre desloca a sua temperatura de formação para valores mais baixos, enquanto nos outros materiais ocorre o inverso. Em atmosfera redutora, a presença de cobre em hematitas contendo cromo facilita a formação da magnetita e dificulta a formação do ferro metálico; esses efeitos variam com o método de preparação dos materiais, como indicam os resultados da Tabela 1. A Figura 1 ilustra esses efeitos, mostrando as curvas térmicas obtidas com os sólidos preparados por precipitação direta.

Pelos resultados de atividade catalítica (Tabela 3), observa-se que todas as amostras são ativas em relação à reação de HTS e que, independente do método de preparação, a presença e o aumento do teor de

Tabela 1. Áreas superficiais específicas de (hidr)óxidos de ferro contendo cromo (Fe/Cr=10) ou com cromo e cobre, calcinados a diferentes temperaturas e obtidos por co-precipitação direta (C) e reversa (R) e temperaturas iniciais (Ti) de formação da magnetita e de ferro metálico, obtidas por DSC. Amostras C e R: sem cobre; Amostras C-55 e R-55: Fe/Cu=55; Amostras C-10 e R-10: Fe/Cu=10. As áreas foram medidas ativando-se previamente os sólidos em N<sub>2</sub> ou numa mistura 50%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Amostra	T (°C)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Ti(formação), °C	
		Em N <sub>2</sub>	Em 50% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Magnetita	Fe metálico
C	300	30	20	--	--
C	600	16	10	--	--
C-55	300	31	23	217	311
C-55	600	19	15	211	316
C-10	300	160	34	170	326
C-10	600	8	16	155	326
R	300	114	26	238	430
R	600	10	19	240	>600
R-55	300	197	63	203	>600
R-55	600	9	14	203	>600
R-10	300	151	64	190	>600
R-10	600	6	16	191	>600

cobre aumentam a atividade catalítica; ocorre o inverso com a temperatura de calcinação. Em consequência, os catalisadores mais ativos foram aqueles com Fe/Cu=10 e calcinados a 300°C; entre essas amostras, os materiais obtidos por precipitação reversa foram os menos ativos, provavelmente devido à elevada razão Fe(II)/Fe(III), muito superior à quantidade estequiométrica da magnetita (0,5). Esses resultados sugerem que os métodos de preparação empregados produziram diferentes superfícies expostas, com diversas imperfeições e, portanto, centros

Tabela 2. Comparação entre as razões molares dos metais, obtidos por espectrometria de plasma e microsonda eletrônica de raios-X em catalisadores preparados por co-precipitação reversa.

Amostra	T(calcinação), °C	Análise química			Microanálise química (valor médio)		
		Fe/Cu	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Cu	Fe/Cr	Fe/K
R-10	300	9,3	12,2	3,8	8,8	10,0	16,8
R-10	600	9,1	12,6	3,5	11,2	10,8	25,6

ativos distintos, provocando alterações no desempenho catalítico dos materiais. Isto está de acordo com os resultados de Morikawa et al. (8), em estudos com catalisadores de níquel suportados. O catalisador com

Fe/Cu=10, calcinado a 300°C, obtido por precipitação direta apresentou o maior valor de atividade catalítica, que é superior ao do catalisador comercial ( $a=25 \cdot 10^{-3}$  mol/g.h).

Pela Tabela 3, pode-se também observar que a presença do cobre leva a um aumento da atividade por área do catalisador, o que mostra que esse dopante atua como promotor químico.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o cobre atua como promotor químico e estrutural, em catalisadores à base de hematita, contendo cromo. A influência

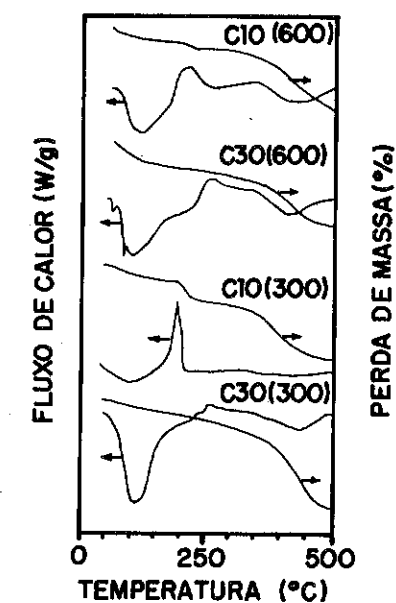


Figura 1. Termogramas de (hid)óxidos de ferro contendo cromo e dopados ou não com cobre, obtidos por calorimetria diferencial de varredura. Amostras C-30(300) e C-10(600): com Fe/Cu=30; Amostras C-10(300) e C-10(600): com Fe/Cu=10. Os valores entre parênteses representam as temperaturas de calcinação.



Tabela 3. Atividade catalítica específica (a), atividade por área do catalisador ( $a_s$ ), seletividade (S) e razão Fe(II)/Fe(III) de (hidr)óxidos de ferro puros ou contendo cobre e cromo, calcinados a diferentes temperaturas e obtidas por métodos de co-precipitação direta e reversa(R). Amostras C e R: isenta e cobre; Amostra C-55 e R-55: com Fe/Cu=55 e Fe/Cr=10; Amostras C-10 e R-10: com Fe/Cu=10 e Fe/Cr=10

Amostra	T (°C)	a.10 <sup>3</sup> (mol/g.h)	S (%)	$a_s$ .10 <sup>4</sup> (mol/m <sup>2</sup> )	$\frac{\text{Fe(II)}}{\text{Fe(III)}}$
C	300	8,3	8,0	4,2	0,23
C	600	5,7	5,0	5,7	0,50
C-55	300	18,2	14,5	7,9	0,41
C-55	600	11,5	7,6	7,6	0,33
C-10	300	33,3	10,5	6,5	0,46
C-10	600	21,7	9,9	13,6	0,47
R	300	5,8	10,0	2,2	0,28
R	600	3,8	11,2	2,0	0,25
R-55	300	12,8	13,3	2,0	0,33
R-55	600	6,4	18,0	4,6	0,23
R-10	300	25,6	14,3	4,0	0,78
R-10	600	18,9	14,3	11,8	0,98

T= temperatura de calcinação das amostras

desse dopante, nas características texturais e propriedades redutoras e catalíticas dos sólidos, varia com o método de preparação. Entretanto, em todos os casos, o aumento do cobre e diminuição da temperatura de calcinação leva à formação de catalisadores mais ativos.

#### 4. CONCLUSÕES

A presença e o aumento do teor de cobre, em catalisadores à base de óxidos de ferro (hematita) contendo cromo, dificulta a sinterização e a cristalização dos sólidos, facilita a formação da fase ativa (magnetita), retarda a formação do ferro metálico e aumenta a atividade

catalítica. Nesses catalisadores, o cobre atua como promotor químico e estrutural. A intensidade desses efeitos varia com o método de preparação dos sólidos. Os catalisadores mais ativos foram as amostras obtidas por precipitação direta sendo, portanto, esta técnica a mais indicada para a produção desses materiais.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Newsome, D.S., Catal. Rev.-Sci. Eng. 21(2):275 (1980).
- (2) Bohlbro, H. An Investigation on Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide based Catalysts. Haldor Topsoe Research Laboratory. Gjellerup. Copenhagen. 1969. 2nd. ed. p.9.
- (3) Campbell, J.S. et al. Removal of Carbon Monoxide. In: Catalysis Handbook. London. Wolfe Scientific Books. 1970. p.97.
- (4) Satterfield, C. N. Synthesis Gas and Related Processes. In: Heterogeneous Catalysis in Practice. New York. McGraw-Hill Book Company. 1980. ch.10. p.292, 301.
- (5) Topsoe Catalysts SK-201- Topsoe Catalog. Haldor Topsoe N.S. Lyngby. Denmark.
- (6) Rangel, M.C.; Quadro, E.B., Dias, M.L. & Paiva, J. A., Propriedades da Hematita dopada com Cobre e Cromo. Anais do XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis.
- (7) Vogel, A.; Denney, R.; Jeffery, G.H. & Medham, J. Análise Inorgânica Quantitativa. 4ª ed. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Koogan S.A. 1987.
- (8) Morikawa, K. H. et al. Advances in Catalysis, 133,97 (1969).

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Fernando Galembeck pelos experimentos de microscopia eletrônica e de difração de raios-X.

• Roberto Zucchetti 1  
 • José Augusto Rosário Rodrigues 2  
 • Paulo José Samenho Moran 2  
 • Inés Joeques 2

**RESUMO**

Partículas de MnO<sub>2</sub> foram suportadas em crisotila e usadas como catalisador na reação de oxidação de álcool piperonílico a piperanal (heliotropina), em forno de microondas. A eficiência do catalisador suportado é maior que a do MnO<sub>2</sub> livre, provavelmente devido à estabilização de radicais livres pela crisotila. Resultados semelhantes são obtidos na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onde a atividade média aumenta cerca de 60% quando o MnO<sub>2</sub> é suportado.

**ABSTRACT**

MnO<sub>2</sub> particles were supported on chrysotile and used to catalyze the oxidation of piperonyl alcohol to piperonyl aldehyde (heliotropine), in a microwave oven. The efficiency of the supported catalyst was higher than that of the free oxide, probably due to free radical stabilization by chrysotile. Similar results were obtained in the oxidation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, for which the catalyst average activity increased approximately 60% when supported.

**1. INTRODUÇÃO**

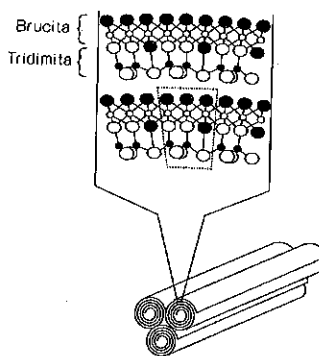
Crisotila é um silicato de magnésio natural de hábito fibroso. Trata-se de um complexo inorgânico de caráter polar, formado por duas camadas, sendo uma camada formada por [Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] tetraédrico, conhecida como tridimita, e a outra camada formada por [Mg(OH)<sub>2</sub>] octaédrico, chamado brucita [1]. Devido às diferentes dimensões cristalográficas de cada camada, ocorre um desemparelhamento entre elas, o que leva ao encurvamento do complexo, com a tridimita voltada para o lado interno da curvatura. Esta tensão provoca um enrolamento das camadas, num fenômeno conhecido por serpentinização,

dando origem a uma fibrila de geometria tubular. Justapondo de 8 a 12 camadas do complexo obtém-se uma fibrila, com diâmetro externo de 15 a 50 nm, interno de aproximadamente 7 nm, e comprimento variável segundo a origem e beneficiamento na própria mina.

Crisotila é um mineral de baixo custo; suas fibrilas apresentam superfície com alta densidade de sítios básicos (sítios de Lewis  $3,8 \times 10^{17}$  OH.m<sup>-2</sup>) [2], potencial zeta positivo entre pH 3 e 12 [1], área superficial específica entre 5 e 60 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, alta

1 - Doutor em Ciências

2 - Professor Doutor - Instituto de Química - UNICAMP



● - Hidroxila ○ - Oxigênio • - Silício ◦ - Magnésio  
 Figura 1. Diagrama esquemático da estrutura de crisotila. O detalhe mostra a bicamada e a cela unitária Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>

estabilidade mecânica, térmica (primeira transição acima de 600°C) [3] e química (decompõe-se em pH<3) com pronunciada inércia frente a substâncias orgânicas, baixa toxidez quando em fases condensadas constituindo-se em um material pouco agressivo à natureza e à saúde humana.

Estas propriedades conferem características interessantes a serem exploradas em catálise, como catalisador propriamente dito e como suporte de catalisadores ou reagentes (biológicos e inorgânicos) [4,5].

Fibras de crisotila foram usadas como catalisadores, na hidrogenação de olefinas [6], hidrogenação do indol [7], ou como suporte de catalisadores para hidrogenação de olefinas [8], conversão de metanol a hidrocarbonetos [9], e na polimerização Ziegler-Natta de etileno [10,11].

Desde 1987 há um interesse crescente na aplicação de fornos de microondas domésticos como fonte de aquecimento em reações químicas, conhecido como "MORE chemistry" (Microwave Oven-induced Reaction Enhancement) [12], devido ao aumento considerável da velocidade de reação (de 5 a 1240 vezes), melhor seletividade, e redução na degradação térmica, quando comparadas aos métodos clássicos [13]. A limitação ou inconveniente é que na presença de solventes polares atinge-se o ponto de ebulição rapidamente, podendo acontecer explosões no interior do forno [14].

Com o propósito de eliminar esta situação de perigo, vários pesquisadores [15-17] realizaram reações de compostos orgânicos sobre catalisadores em forno de microondas na ausência de solventes e em contato com suportes, citadas na literatura como "meio seco", podendo serem realizadas em recipientes de uso corriqueiro em laboratórios (bequer, Erlenmeyer, etc), processando quantidades maiores de reagentes. A limitação deste procedimento está na perda de reagente/produto por ebulição. Os suportes mais empregados em reações de intermediários sintéticos, são alumina, sílica e montmorilonita, em reações de condensação, oxidação e esterificação.

Reações de reagentes gasosos foram realizadas por Bamwenda e colaboradores [18], obtendo hidrocarbonetos maiores e cíclicos. A energia do forno de microondas é também utilizada em reações de pirólise [19], decomposição de haletos orgânicos [20], redução de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> [21], e na decomposição catalítica das frações mais pesadas do petróleo, produzindo compostos voláteis de uso mais nobre de grande valor econômico como metanol, etanol e acetona [22].

Sob aspecto químico, a superfície de cada fibrila de crisotila pode ser vista como um cilindro de hidroxilas, constituindo um potencial reagente básico e um excelente adsorvedor. Sendo assim, neste trabalho exploramos, a já conhecida capacidade de adsorção do dióxido de manganês, empregando o sistema MnO<sub>2</sub>/crisotila [24] em reação de oxidação de álcool piperonílico em forno de microondas doméstico, na ausência de solvente, com o objetivo de averiguar as propriedades de crisotila como suporte de catalisadores.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

A Crisotila utilizada neste trabalho é da mina de Cana Brava - Goiás, cedida pela SAMA S.A.. São fibras do tipo SRL, segundo o "Quebec Standard Testing Machine".

Dióxido de Manganês ( $\text{MnO}_2$  92%; impurezas:  $\text{SiO}_2$  3%, Fe 0,3%, HCl insolúvel 3,6%) - marca Riedel-de-Haen, foi peneirado a seco em uma série de peneiras Tyler 150, 250, 325 e 400, e fundo, por 30 minutos e intensidade máxima em peneirador vibratório. O óxido retido na peneira Tyler 400 (diâmetro das partículas entre 38 e 45  $\mu\text{m}$ ) foi escolhido para ser utilizado nos ensaios sistemáticos. Esta fração do óxido possui área superficial de 53,4  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , segundo método de adsorção de íons zinco [22].

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.a Ativação da Superfície de Crisotila

O procedimento foi realizado segundo Patente [23]. Estas fibras após ativação apresentam coloração branca, e área superficial de 7,50  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , calculada a partir da capacidade de adsorção de azul de metileno [1], e 17,8  $\text{m}^2/\text{g}$  obtida por adsorção de  $\text{N}_2$ .

#### 2.2.b Adesão de $\text{MnO}_2$ sobre Crisotila [24]

A adesão de  $\text{MnO}_2$  foi realizada a  $T=25^\circ\text{C}$ , sob agitação por 10 minutos, com massa constante de crisotila ativada (5,0g) variando a concentração de  $\text{MnO}_2$  em suspensão com  $\text{KNO}_3$  (0,010 M) e pH 5,9, de 5 e 10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estas suspensões foram previamente sonicadas (25 kHz) por 3 minutos. Separou-se a crisotila com o óxido aderido com peneira de 250 mesh, obtendo-se por pesagem 0,2 e 0,4 gramas de óxido aderido por grama de crisotila ativada, após secar em estufa ( $120^\circ\text{C}$ ) por uma noite.

#### 2.2.c Decomposição de Água Oxigenada.

A decomposição d'água oxigenada [25,26], foi monitorada através do oxigênio liberado com auxílio de uma bureta de gás. As amostras a serem testadas ( $\text{MnO}_2$  e crisotila ativada, todos puros, e  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada) foram termostatizadas a  $25^\circ\text{C}$ . Dez (10,0) mL de água oxigenada de concentração conhecida, por titulação iodométrica, foram adicionados através de um funil de adição [27].

#### 2.2.d Oxidação de Álcool Piperonílico. [24]

Amostras de piperonil álcool puro e em contato com crisotila ativada,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada foram irradiadas em forno de microondas doméstico com potência de 520 W, por 5 minutos. Os compostos obtidos foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR modelo 16 PC.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Decomposição de Água Oxigenada.

A decomposição de água oxigenada foi estudada utilizando-se crisotila ativada,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada. A Figura 2 mostra curvas representativas para  $\text{MnO}_2$  puro e  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$ .

Observa-se que todas as curvas alcançam a mesma quantidade de moles de oxigênio liberado, mas em tempos diferentes, indicando que as velocidades de decomposição são maiores quando o óxido está aderido sobre crisotila.

A atividade de meia vida do catalisador foi definida como a quantidade de  $\text{O}_2$  formado (milimoles), dividido pelo tempo de meia vida ( $t_{50\%}$ ), pela concentração inicial da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (M) e pela massa do catalisador. Foram consideradas três hipóteses como massa de catalisador: 1) massa de  $\text{MnO}_2$  e 2) massa de  $\text{MnO}_2+\text{crisotila}$ .

A TABELA I apresenta os resultados dos cálculos da atividade para cada hipótese considerada.

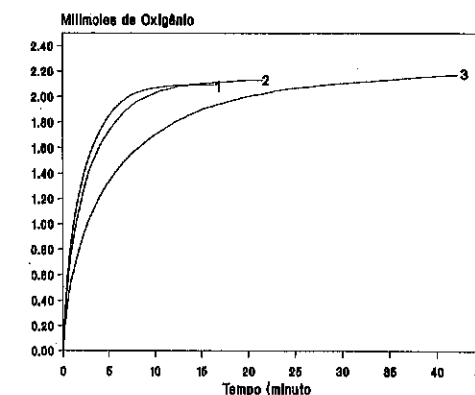


Figura 2. Curvas de decomposição de água oxigenada (0,46 M),  $T=25^\circ\text{C}$  para os sistemas (1)  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada (0,4 g/g), (2)  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada (0,2 g/g), (3)  $\text{MnO}_2$  puro.

TABELA I: Dados referentes às atividades da reação de decomposição de água oxigenada calculados a partir da quantidade de moles de oxigênio produzido, tempo de meia vida; concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial e massa de catalisador, para os sistemas,  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  (0,20 g/g);  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  (0,40 g/g).

$\text{MnO}_2$ mg	Crisotila mg	t 1/2 (s)	$\text{MnO}_2$ crisotila (g/g)	Atividade média *	
				I	II
5	0	215	----	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3
		208	----		
		170	----		
5	12	91	0,416	3,9 ± 0,5	1,53 ± 0,06
		100			
		101			
		115			
5	20	129	0,200	3,9 ± 0,5	0,67 ± 0,06
		129			
		146			

\* - em mmoles  $\text{O}_2/(\text{g catalisador} \cdot t_{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ inicial})$

Massa de catalisador: I- massa de  $\text{MnO}_2$ .

II- massa de  $\text{MnO}_2$  + massa de crisotila.

Observa-se que a atividade do  $MnO_2$  aderido sobre crisotila é maior que a do óxido livre. A decomposição de água oxigenada não ocorreu quando utilizou-se apenas crisotila.

Ao analisar a atividade calculada em função da soma das massa de  $MnO_2$  e crisotila, nota-se que esta aumenta com a razão de  $MnO_2$ /crisotila, indicando que a crisotila atua sinergicamente com o dióxido de manganês aderido na decomposição de água oxigenada.

### 3.2 Oxidação de Álcool Piperonílico

Na oxidação do álcool piperonílico obtém-se o piperanal, conhecido como heliotropina, que é encontrado como componente minoritário de numerosos óleos essenciais naturais. A sua produção sintética mundial é de centenas de toneladas/mês, e é usado na composição de fragâncias, e os seus derivados em formulações de inseticidas [28].

O forno de microondas doméstico utilizado, tem potência máxima nominal de emissão de radiação, segundo o fabricante, de 750 W; no entanto, após calibração [24], a potência máxima real obtida foi de 520 W.

Foram ensaiadas, qualitativamente, oxidações de álcool piperonílico em forno de microondas doméstico com potência de 520 W por 5 minutos. Em todos os casos houve fusão do álcool.

A Figura 3 mostra espectros no infravermelho do (a) álcool puro, (b) do álcool puro após irradiação, (c) em contato com crisotila pura e (d) em contato com  $MnO_2$  puro após irradiação, (e) em contato com  $MnO_2$ /crisotila.

Nota-se que a reação se processa em contato com sistemas contendo  $MnO_2$ , com maior conversão para o  $MnO_2$ /crisotila, pelo aparecimento da banda de carbonila do aldeído em  $1695\text{ cm}^{-1}$ .

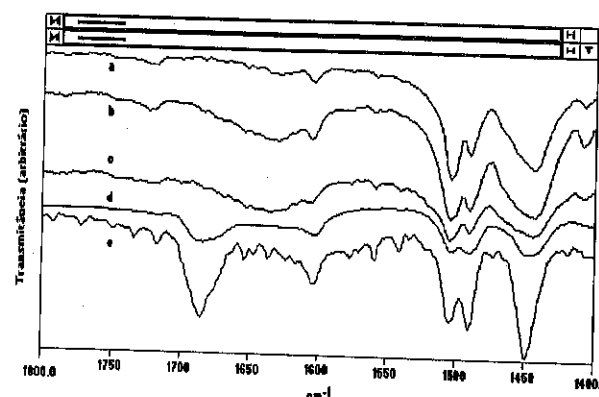


Figura 3. Espectros no infravermelho dos produtos de reação de álcool piperonílico em forno de microondas com potência de 520 W por 5 minutos, (a) álcool piperonílico sem exposição; (b) álcool piperonílico puro após exposição; (c) álcool piperonílico sobre crisotila após exposição; (d) sobre  $MnO_2$  após exposição, (e) sobre  $MnO_2$ /crisotila após exposição.

Em nossos experimentos, observamos que o álcool piperonílico, quando puro funde completamente após 2 minutos de exposição à radiação de 520 W. Por conseguinte, atingimos temperaturas de no mínimo de  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , ponto de fusão do álcool. Infere-se desta observação que a frequência de radiação do forno, se não é ótima, é suficiente para polarizar estes materiais. Quando o álcool está em contato com o óxido puro, funde-se mais rapidamente, significando que a taxa de elevação da temperatura é maior, e portanto, que o óxido também absorve radiação de microondas. Esta interação se deve à estequiometria não exata da superfície dos óxido, resultando em uma distribuição de cargas assimétricas, e polarização interfacial quando a superfície é irradiada por microondas [29-32].

Apesar do álcool utilizado neste trabalho ser sólido à temperatura ambiente, as reações são de líquidos sobre sólidos, devido à fusão do mesmo. Esta liquefação é interessante pois permite um maior contato com os sítios ativos do  $MnO_2$ , pela difusão dos compostos sobre o catalisador. A velocidade com que esta mudança de estado físico do álcool se efetua é uma etapa importante da reação.

Em processos convencionais as reações são realizadas em sistemas com refluxo. A água formada é prejudicial à reação pois pode ser adsorvida sobre a superfície do  $MnO_2$ , desativando o catalisador, se o solvente escolhido não for adequado [33]. Nas reações de oxidação efetuadas em forno de microondas sem solvente, esta possível desativação do óxido de manganês não acontece, uma vez que a água formada é rapidamente evaporada.

Há fortes evidências que a oxidação de álcoois com  $MnO_2$  envolve um intermediário radicalar, e em alguns casos, formação de um complexo [33,34]. Por outro lado, a energia da radiação de microondas, segundo o princípio da mecânica quântica, causa excitação suficiente para quebrar ligações ou transferir elétrons, induzindo também reações que envolvam radicais livres sobre a superfície de um catalisador [20]. Assim, esta radiação pode ser utilizada para promover reações de oxidação com  $MnO_2$ .

Zalma e colaboradores [35] mostraram que a quantidade de radicais hidroxilas ( $OH\cdot$ ), formados pela redução de oxigênio sobre a superfície de crisotila, é uma função dos sítios superficiais doadores de elétrons. E Weitzman e Graceffa [36] observaram a catálise promovida por crisotila gerando radicais hidroxila e superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) a partir de água oxigenada. Por outro lado, Giamello e colaboradores [37] no seu trabalho de interação de  $H_2O_2$  com óxido de magnésio, notou a formação de três diferentes espécies de radicais ( $OH\cdot$ ,  $O_2^{\cdot-}$  e  $O^{\cdot-}$ ) estabilizados pela matriz sólida, onde o radical hidroxila é estável até  $473\text{ K}$ . Como no forno de microondas a temperatura está acima de  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , e a camada de brucita da fibra decompõe-se entre  $250\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  formando  $MgO$  [3], é possível que, nas condições deste trabalho, a crisotila estabilize os radicais livres formados como intermediários da reação de oxidação de álcoois com  $MnO_2$ .

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que crisotila como suporte de dióxido de manganês forma um sistema com atividade maior na decomposição de água oxigenada ( $\approx 60\%$ ) que o óxido livre.

Utilizando-se o forno de microondas, como fonte de energia, oxida-se o álcool piperonílico ao correspondente aldeído, apenas quando em contato com sistemas contendo o  $MnO_2$ .

A frequência de radiação do forno de microondas doméstico, apesar de ser ajustada para ter maior eficiência no aquecimento de água, interage com o álcool fundindo-o, permitindo um maior contato com os sítios ativos do  $MnO_2$ .

A radiação de microondas, provavelmente induz a formação de radicais livres sobre as partículas do óxido. Estes radicais livres, por sua vez podem ser estabilizados pela superfície de crisotila.

## 5. REFERÊNCIAS

1. Parizotto Jr., O.; "Crisotilas Naturais Brasileiras: Ativação da Superfície e Aplicação na Imobilização de Biocatalisadores"; Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1989.
2. Bonneau, H.S. e Pezerat, H.; "Studies on Surface Properties of Asbestos. I - Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles"; *Environ. Res.*, 1986, **41**, 251-267.
3. Khorami, J.; Choquette, D. e Kimmerle, F.M.; "Interpretation of EGA and TGA Analysis of Chrysotile Asbestos"; *Thermochim. Acta*, 1987, **76**, 87-96.
4. Rodrigues, J.A.R.; Moran, P.J.S.; Joekes, I.; Sorriha, A.E.P.M.; Zucchetti, R.A.M.; Oliveira, A.P. e Oliveira, G.; "Chrysotile a Versatile Support for Inorganic Reagents and Yeast"; International Symposium Supported Reagent Chemistry, The Royal Society of Chemistry, July, 1991.
5. Zucchetti, R.A.M.; Parizotto Jr., O.; Rodrigues, J.A.R.; Moran, P.J.S. e Joekes, I.; "Obtenção de Catalisadores Biológicos e Inorgânicos Suportados em Crisotila de Alta Atividade Superficial"; 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maio, 1990.
6. Cozak, D. e DeBlois, C.; "Olefin Hydrogenation Catalysed by Chrysotile Asbestos Fibres and Supported Titanocene"; *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 392-394.
7. Zalma, R.; Bonneau, L.; Fournier, J.; Guignard, J.; Borg, F. e Pezerat, H.; "Hydrodézatation de l'Indole sur Catalyseur Fer Supporté sur Amiante"; *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 523-527.
8. Margolis, L.Y.; "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons"; *Adv. Catal.*, 1963, **14**, 429-504.
9. Mao, R.L.V.; Lévesque, P.; Sjiariel, B. e Bird, P.H.; "Composite ZSM-5 Zeolite/Asbestos Catalysts"; *Can. J. Chem.*, 1985, **63**, 3464-3470.
10. Carvalho, S.J.; "Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta" Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1992.
11. Wang, Q.; Kaliaguine, S. e Ait-Kadi, A.; "Catalytic Grafting: A New Technique for Polymer-Fiber Composites I. Polyethylene-Asbestos Composites"; *J. Appl. Polym.*, 1992, **44**, 1107-1118.
12. Laurent, R.; Laporterie, A.; Dubac, J.; Berlan, J.; Lefevre, S. e Audhuy, M.; "Specific Activation by Microwaves: Myth or Reality"; *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 7099-7102.
13. Geyde, R.N.; Smith, F.E. e Westaway, K.C.; "The Rapid Synthesis of Organic Compounds in Microwave Ovens"; *Can. J. Chem.*, 1988, **66**, 17-26.
14. Loupy, A.; Bram, G. e Sansoulet, J.; "Activation Anionique en Milieu Hétérogène sans Solvant. Utilisation des Fours Micro Ondes"; *New J. Chem.*, 1992, **16**, 233-242.

15. Villemain, D. e Alloum, A.B.; "Dry Reaction under Microwave: Condensation of Sulfoxides Aldehydes on KF-Alumina"; *Synth. Commun.*, 1991, **21**, 63-68.
16. Bram, G.; Loupy, A. e Majdoub, M.; "Microwave Irradiation Plus Solid-Liquid Phase Catalysis without Solvent: Further Improvement in Anionic Activation"; *Synth. Commun.*, 1990, **20**, 125-129.
17. Gutierrez, E.; Loupy, A.; Bram, G. e Ruiz-Hitzav, E.; "Inorganic Solids in "Dry Media". An Efficient Way for Developing Microwave Irradiation Activated Organic Reactions"; *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 945-948.
18. Bamwenda, G.; Moore, E. e Wan, J.K.S.; "Production of Acetylene by a Microwave Catalytic Reaction of Water and Carbon"; *Res. Chem. Intermed.*, 1992, **17**, 243-262.
19. Dinesen, T. R. J.; Tse, M. Y.; Depew, M. C. e Wan, J. K. S.; "A Mechanistic Study of the Microwave Induced Catalytic Decompositions of Organic Halides"; *Res. Chem. Intermed.*, 1991, **15**, 113-127.
20. Tse, M.Y.; Depew, M.C. e Wan, J.K.S.; "Application of High Power Microwave Catalysis in Chemistry"; *Res. Chem. Intermed.*, 1990, **13**, 221-236.
21. Depew, M.C.; Lem, S. e Wan, J.K.S.; "Microwave Induced Catalytic Decomposition of some Alberta Oil Sands and Bitumens"; *Res. Chem. Intermed.*, 1991, **16**, 213-223.
22. Kosawa, A.; "On an Ion - Exchange Property of Manganese Dioxide"; *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 552-556.
23. Joekes, I.; Comerlato, M.H.; Parizotto Jr., O.; Pedrosa, P.R.; Moran, P.J.S.; Rodrigues, J.A.R. e De Carvalho, M.; "Processo de Preparação de Crisotilas de Alta Superfície Específica e Crisotila Obtida", Patente Brasileira INPI 8.903.8449 de 01/08/89.
24. Zucchetti, R.A.M.; "Crisotila Brasileira como Suporte de Catalisadores. Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de Microondas"; Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1994.
25. Parida, K.M. e Kamungo, S.B.; "The Effect of the Thermal Stability of Some Synthetic  $MnO_2$  Samples on Their Electrochemical and Catalytic Activity"; *Thermochim. Acta*, 1983, **64**, 131-138.
26. Jiang, S.P.; Ashton, W.R. e Tseung, C.C.; "An Observation of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis Processes in the Decomposition of  $H_2O_2$  over  $MnO_2$  and  $Mn(OH)_2$ "; *J. Catal.*, 1991, **131**, 88-93.
27. Kamungo, S.B.; "Physicochemical Properties of  $MnO_2$  and  $MnO_2-CuO$  and their Relationship with Catalytic Activity for  $H_2O_2$  Decomposition and CO Oxidation"; *J. Catal.*, 1979, **58**, 419-435.
28. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 Edition - VHC Verlagsgesellschaft - Weinheim - Federal Republic of Germany - 1993, a:- v.A11 p200, v.A19 p344; b:-v.A1 p22,26, v.A3 p9, v.A15 p91, v.A11 p189, v.A19 p586.
29. Mingos, D.M. e Baghurst, D.R.; "Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthesis Problems in Chemistry"; *Chem. Soc. Rev.*, 1991, **20**, 1-47.
30. "Introduction to Microwave Sample Preparation - Theory and Practice" - Editores: Kingston, H. M. e Jassie, L. B.; ACS Professional Reference Book - Washington, 1988.
31. Abramovitch, R.A.; "Applications of Microwave Energy in Organic Chemistry. A Review"; *Org. Prep. Proc. Int.*, 1991, **23**, 683-711.
32. Emsley, J.; "The Chemist's Quick Cookbook"; *New Scientist*, 1988, 12 November, 56-60.
33. Fatiadi, A.J.; "Evidence for Adsorption as the First Step in the Solid-State Oxidation of Benzenehexol with Active Manganese Dioxide"; *J. Chem. Soc. B, Phys. Org.*, 1971, 889-894.
34. Goldman, I.M.; "Observation of a Large Isotope Effect in the Manganese Dioxide Oxidation of Benzyl Alcohol"; *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 3289-3295.
35. Zalma, R.; Bonneau, L.; Guignard, J. e Pezerat, H.; "Formation of Oxy Radicals by Oxygen Reduction Arising from the Surface Activity of Asbestos"; *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 2338-2341.
36. Weitzman, S.A. e Graceffa, P.; "Asbestos Catalyzes Hydroxyl and Superoxide Radical Generation from Hydrogen Peroxide"; *Arch. Biochem. Biophys.*, 1984, **228**, 373-376.
37. Giamello, E.; Calosso, L.; Fubini, B. e Geobaldo, F.; "Evidence of Stable Hydroxyl Radicals and Other Oxygen Radical Species Generated by Interaction of Hydrogen Peroxide with Magnesium Oxide"; *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5735-5740.

INFLUÊNCIA DO PROMOTOR ALCALINO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES MÁSSICOS À BASE DE Al-Co-Cu

- Arislete Dantas de Aquino<sup>1</sup>
- Sandra G. C. de Castro<sup>2</sup>
- Elizabete Jordão<sup>3</sup>
- Antonio José Gomez Cobo<sup>3</sup>

**RESUMO**

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência de diferentes alcalinos (Li, Na, K e Cs) na formação das fases ativas de catalisadores mássicos à base de Al-Co-Cu. Os sólidos foram preparados a partir da coprecipitação contínua dos metais e promovidos com os alcalinos via impregnação a seco. Uma diminuição significativa da área BET é observada para todos os precursores alcalinizados com cézio. Os resultados de TPR revelam um efeito promotor de todos os alcalinos sobre a redução das fases óxidas presentes nos precursores, particularmente interessante no caso do lítio.

**ABSTRACT**

The objective of this work is to study the influence of different alkalines (Li, Na, K, Cs) on the formation of active phases in massic Al-Co-Cu based catalysts. The solids were prepared from continuous coprecipitation of metals and promoted with alkalines by dry impregnation. A reduction was observed on the BET area for all cesium alkalined precursors. The TPR results showed a promoting effect of all alkalines over the reduction of oxide phases, specially in lithium case.

**1. INTRODUÇÃO**

A síntese direta de álcoois superiores (C<sub>2</sub>+OH), a partir da hidrogenação do monóxido de carbono, é atualmente um processo de interesse industrial, no âmbito da produção de combustíveis automotivos menos poluentes. Os álcoois C<sub>2</sub>+OH podem ser utilizados como aditivos na

<sup>1</sup> Professor Assistente, DEQ/UFBA

<sup>2</sup> Professor Assistente Doutor, IF/ UNICAMP

<sup>3</sup> Professor Assistente Doutor, DESQ-FEQ, UNICAMP

gasolina, com a finalidade de aumentar o índice de octanas, ou propriamente como combustível (1).

Para realizar tal síntese, o Instituto Francês do Petróleo (IFP) desenvolveu uma geração de catalisadores mássicos à base de Co e Cu, promovidos com metais (Al e Zn) e alcalinos (2). Os efeitos específicos dos diferentes tipos de metais alcalinos sobre a formação, existência e funcionamento das fases ativas destes catalisadores, envolve uma série de questões ainda não respondidas.

O presente trabalho tem o objetivo de melhor compreender a influência dos promotores Li, Na, K e Cs na formação das fases ativas de sistemas modelo à base de Co e Cu (etapa de preparação dos catalisadores). Em face da complexa formulação dos catalisadores industriais, o estudo de sólidos modelo foi a metodologia empregada neste trabalho para identificar os efeitos específicos dos alcalinos. O promotor Zn foi deliberadamente excluído deste estudo, tendo-se em conta as conclusões formuladas por DALMON(3), com a finalidade de simplificar e modelar os sistemas catalíticos, incluindo nos mesmos apenas os elementos determinantes para a síntese de álcoois superiores.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

**2.1 Preparação dos Catalisadores**

A preparação dos precursores hidratados foi realizada com base nos métodos patenteados pelo IFP(4). O método consiste basicamente na coprecipitação contínua de uma solução aquosa de nitratos dos metais, em condições controladas (5), utilizando uma solução aquosa de carbonato de sódio (agente precipitante).

O coprecipitado obtido foi continuamente lavado com água para eliminar o Na proveniente do carbonato. Após uma secagem em estufa, o precursor hidratado foi moído e classificado.

Os precursores óxidos foram preparados através da calcinação dos respectivos precursores hidratados a 450°C durante 3 horas, sob fluxo de ar de 17 ml/min. Uma fração do precursor óxido obtido foi reservada como referência sem alcalino para efeito de comparação durante os estudos.

A alcalinização foi realizada via impregnação a seco dos precursores óxidos, através de uma solução aquosa de carbonato do alcalino. O sólido alcalinizado foi então seco a 120°C em estufa. Numa última etapa o precursor alcalinizado foi calcinado a 350°C, segundo o mesmo procedimento empregado na calcinação dos precursores hidratados.

As composições químicas nominais dos precursores óxidos preparados são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1-Composição química nominal dos precursores óxidos.

Série	Notação	Composição Mássica do Metal no Precursor			
		% Al	% Co	%Cu	% Alcalino
Al-Co	Al-Co	27,0	30,0	----	----
	Al-Co-Li	26,8	29,8	----	0,626
	Al-Co-Na	26,5	29,4	----	1,96
	Al-Co-K	26,1	29,0	----	3,38
	Al-Co-Cs	24,1	26,8	----	10,8
Al-Co-Cu	Al-Co-Cu	27,0	15,0	16,0	----
	Al-Co-Cu-Li	26,8	14,9	15,9	0,626
	Al-Co-Cu-Na	26,5	14,7	15,7	1,96
	Al-Co-Cu-K	26,1	14,5	15,5	3,38
	Al-Co-Cu-Cs	24,1	13,4	14,3	10,8
Al-Cu	Al-Cu	26,0	----	31,0	----
	Al-Cu-Li	25,8	----	30,8	0,626
	Al-Cu-Na	25,5	----	30,4	1,96
	Al-Cu-K	25,1	----	30,0	3,38
	Al-Cu-Cs	23,2	----	27,7	10,8

Em todos os precursores óxidos preparados a relação atômica (Co+Cu)/Al é próxima de 0,51. Da mesma forma, a relação atômica alcalino/(Co+Cu) é de cerca de 0,175 para todos os precursores alcalinizados, de modo a se poder avaliar os efeitos específicos de cada alcalino (mesma quantidade de número de átomos) sobre as fases Co e/ou Cu.

## 2.2 Técnicas de Caracterização

As áreas superficiais específicas dos precursores óxidos preparados foram determinadas segundo o método de BET, utilizando-se um equipamento estático, onde as medidas de adsorção de N<sub>2</sub> foram realizadas a 77 K.

Os precursores óxidos não alcalinizados foram analisados através de difração de raios X (DRX), método dos pós, com a finalidade de identificar as fases presentes. A radiação X foi gerada por um anticatodo de Cu (radiação K<sub>α</sub> do Cu).

A técnica de Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA) foi empregada para estudar o estado químico da superfície de alguns precursores óxidos, em particular a composição química de superfície (relações atômicas). O espectrômetro utilizado para a análise empregou a radiação AlK<sub>α</sub> (hν = 1.486,6 eV).

O estudo da redução das fases óxidas dos precursores óxidos foi realizado através da técnica de redução à temperatura programada pelo método frontal (TPR). Nos ensaios, cerca de 30 mg de sólido foram introduzidos num reator de quartzo em forma de "U", alimentado com uma mistura de 2% H<sub>2</sub>-98% N<sub>2</sub> a uma vazão de 17 mL/min. O aumento da temperatura foi programado para uma taxa de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 900°C.

## 3. RESULTADOS

As áreas superficiais específicas dos diversos precursores óxidos são apresentadas na Tabela 2. Comparando inicialmente os sólidos não alcalinizados, observa-se que o aumento do teor de Cu diminui a área superficial específica do precursor.

Tabela 2 - Áreas superficiais específicas dos precursores óxidos.

Série	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)				
	*	Li	Na	K	Cs
Al-Co	230	226	212	210	176
Al-Co-Cu	183	200	198	189	147
Al-Cu	127	127	130	125	64

\* precursor não alcalinado

As alcalinizações com Li, Na e K praticamente não conduzem a variações significativas nas áreas superficiais, enquanto que a adição de Cs leva a uma diminuição acentuada das mesmas (queda de cerca de 20% para os sistemas Al-Co e Al-Co-Cu, e de 50% para Al-Cu). Tal efeito pode estar relacionado com o bloqueio dos microporos do precursor pelo carbonato de céσιο.

Os difratogramas dos precursores óxidos não alcalinizados são apresentados na Figura 1 para efeito de comparação.

O sólido de referência Al-Co (Figura 1a) apresenta raias definidas. A indexação das mesmas revela a possibilidade da presença de dois tipos de fases óxidas de cobalto: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

No caso dos precursores óxidos Al-Co-Cu (Figura 1b) e Al-Cu (Figura 1c), as raias muito largas e pouco intensas impossibilitam a identificação das fases presentes. Este resultado pode ser interpretado como uma indicação de uma boa dispersão das fases óxidas mistas, que no caso particular do sólido Al-Co-Cu representaria uma situação favorável

para a formação das fases bimetálicas CoCu, provável sítio ativo para a síntese de álcoois superiores após a ativação do precursor (3,6).

As razões atômicas metal/Al, obtidas por ESCA (composição de superfície) para alguns precursores óxidos, são comparadas na Tabela 3 àquelas calculadas a partir da composição nominal global dos mesmos (composição do "bulk").

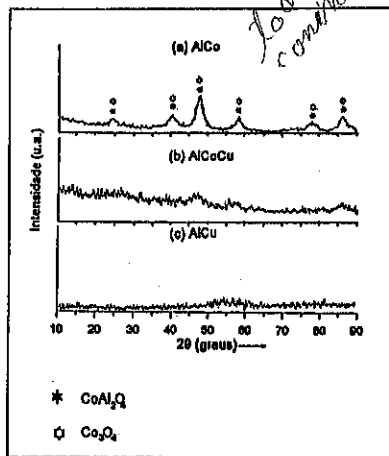


Figura 1- Difratogramas de raios-X dos precursores óxidos não alcalinizados.

Tabela 3 - Comparação entre as razões atômicas metal/Al de superfície (S) e globais (G) de precursores óxidos.

Precursor	Razão Atômica Metal/Al											
	Co		Cu		Na		K		Cs		O	
	G	S	G	S	G	S	G	S	G	S	S	
Al-Co	0,51	0,19	----	----	----	----	----	----	----	----	----	2,3
Al-Co-Cu(I)	0,25	0,12	0,25	0,15	----	----	----	----	----	----	----	2,6
Al-Co-Cu(P)	0,25	0,14	0,25	0,13	----	----	----	----	----	----	----	2,5
Al-Co-Cu-Na	0,25	0,11	0,25	0,25	0,09	0,20	----	----	----	----	----	2,7
Al-Co-Cu-K	0,25	0,11	0,25	0,23	----	----	0,09	0,11	----	----	----	2,9
Al-Co-Cu-Cs	0,25	0,07	0,25	0,22	----	----	----	----	0,09	0,11	----	2,8
Al-Cu	----	----	0,51	0,35	----	----	----	----	----	----	----	3,2

(I) industrial e (P) preparado

Comparando inicialmente o sistema preparado Al-Co-Cu(P) a um sólido industrial Al-Co-Cu(I) de mesma composição química, observa-se que as razões atômicas Co/Al e Cu/Al de superfície nestes precursores são bastante próximas.

A razão Co/Al de superfície é menor que a global para os precursores não alcalinizados Al-Co e Al-Co-Cu. Uma localização preferencial das fases óxidas à base de cobalto dentro dos poros do sólido, onde o acesso da análise ESCA é menor, poderia explicar tal efeito. A adição do alcalino tende a diminuir as razões Co/Al de superfície, de maneira mais acentuada no caso da presença de céσιο, o que pode ser devido ao recobrimento das fases de cobalto pelos promotores.

A razão Cu/Al de superfície é menor que a global nos sistemas Al-Cu e Al-Co-Cu. Portanto, assim como as fases óxidas de cobalto, as fases óxidas de cobre também estariam preferencialmente localizadas nos poros do sólido. Neste caso, porém, a adição do alcalino aumenta significativamente as razões Cu/Al de superfície. Conseqüentemente, a alcalinização diminui a razão Co/Cu de superfície (cerca de 40% da global), reforçando a hipótese de um recobrimento preferencial das fases óxidas de cobalto pelo promotor.



A razão Promotor/Al de superfície é próxima à global, à exceção do caso do sódio, para o qual a razão da superfície é o dobro da global. Estes resultados levam a considerar um possível recobrimento preferencial de uma das fases óxido de cobalto pelo sódio.

A Figura 2 reúne os perfis de TPR dos precursores óxidos das três séries de sistemas preparados, a fim de possibilitar a observação dos principais efeitos da presença dos diferentes alcalinos sobre a redução das fases óxidas.

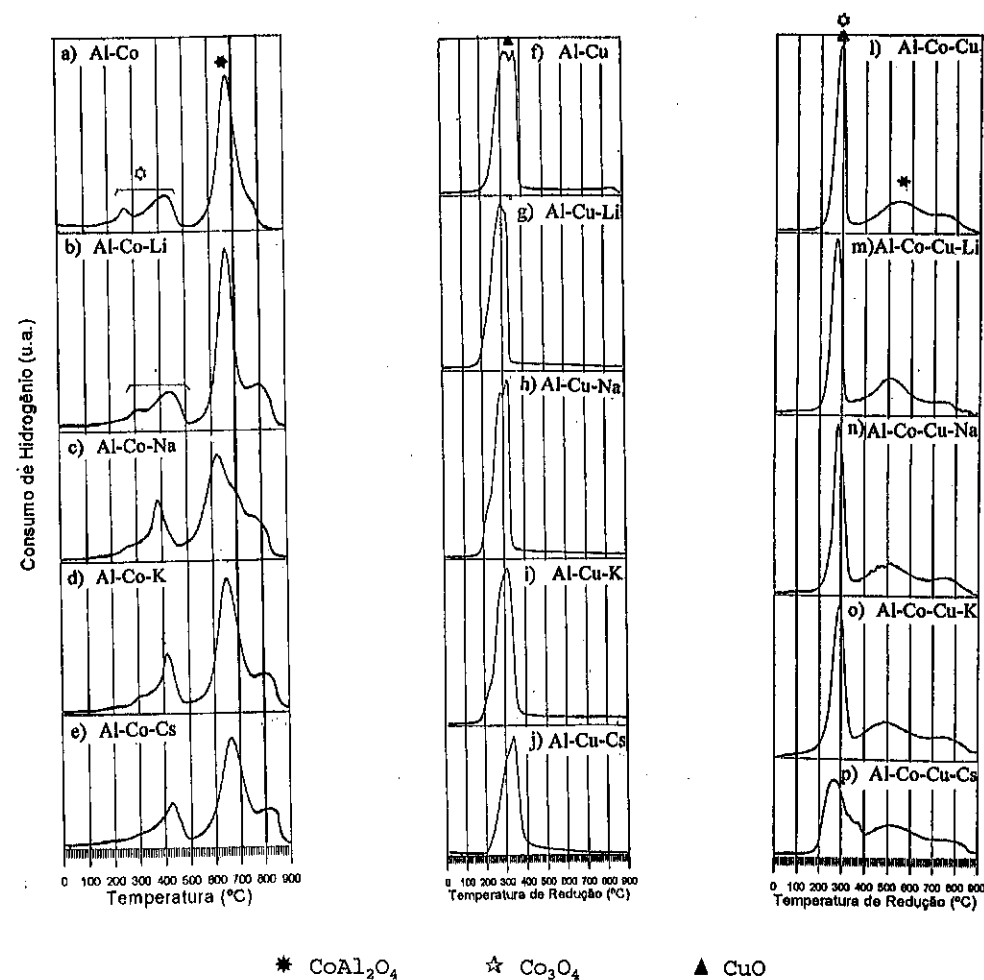
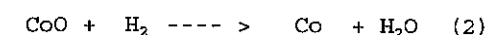
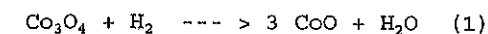


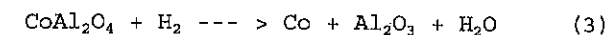
Figura 2 - Perfis de TPR dos precursores óxidos.

De acordo com os resultados de DRX do precursor óxido Al-Co não alcalinizado (Figura 1a), duas fases óxidas diferentes estariam presentes:  $Co_3O_4$  e  $CoAl_2O_4$ .

Sob  $H_2$ , a fase  $Co_3O_4$  é reduzida a cobalto metálico em duas etapas, em torno de  $370^\circ C$  e  $430^\circ C$  (7,8) segundo as reações: *depende da taxa, composição de!*



O aluminato de cobalto,  $CoAl_2O_4$ , é reduzido a temperaturas da ordem de  $650^\circ C$  (12) segundo a reação:

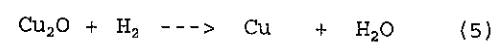
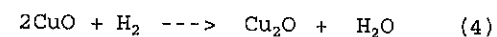


O perfil de TPR do precursor Al-Co não alcalinizado (Figura 2a) corresponde bem à sequência de reações apresentadas: um primeiro conjunto de picos a temperaturas inferiores a  $500^\circ C$  é atribuído à redução de  $Co_3O_4$  a cobalto metálico (reações 1 e 2). Um segundo conjunto de picos apresenta um máximo de consumo de hidrogênio a  $700^\circ C$ , que se prolonga além de  $800^\circ C$ . Estes picos correspondem provavelmente à redução da fase aluminato, cujos íons cobalto em posição tetraédrica da espinela são particularmente estáveis e, portanto, de redução mais difícil que os íons cobalto em posição octaédrica (9;10).

No caso dos sólidos Al-Co-alcalino (figuras 2b-e) observa-se claramente um efeito promotor de todos os alcalinos sobre a redução dos íons cobalto supostos em posição octaédrica na estrutura  $CoAl_2O_4$ , levando ao desdobramento do conjunto de picos a altas temperaturas. Um efeito promotor dos alcalinos sobre a redução do óxido de cobalto,  $Co_3O_4$  (picos a baixas temperaturas) também são observados, exceto para o lítio. O conjunto de resultados sugere a seguinte ordem de redutibilidade do cobalto:  $Na \approx K > Li \approx Cs$ . *Quant. consumo  $H_2$ ?*

Por sua vez, o precursor óxido Al-Cu não alcalinizado não apresenta nenhuma estrutura óxida bem definida (Figura 1c). No entanto, estudos de precursores óxidos mássicos Al-Cu revelaram a presença da fase  $CuO$  que seria reduzida a cobre metálico em torno de  $300^\circ C$  (8). Assim, o perfil de TPR do sólido Al-Cu não alcalinizado (Figura 2f) pode corresponder à redução de uma fase  $CuO$  bem dispersa sobre uma estrutura

alumínica amorfa, segundo as reações:



o quant. do H<sub>2</sub>!

A adição de alcalinos ao sistema Al-Cu (Figuras 2g-j) se traduz por um deslocamento do conjunto de dois picos, atribuído à redução do CuO, no sentido de temperaturas mais baixas. Esta redução mais fácil do cobre pelos alcalinos parece obedecer a seguinte ordem: Li ≈ Na ≈ K > Cs.

Quanto aos perfis de TPR dos precursores óxidos Al-Co-Cu (Figura 2 l-p), pode-se dividi-los em duas partes:

- Consumo de hidrogênio a temperaturas inferiores a 400°C: trata-se provavelmente da combinação dos picos observados a baixa temperatura para os sólidos de referência Al-Co e Al-Cu (redução das fases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CuO). A posição deste pico único sugere que a redução da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é facilitada pela presença do cobre.

- Consumo de hidrogênio a temperaturas superiores a 400°C: de acordo com os perfis dos sólidos Al-Co e Al-Cu (Figuras 2a e 2f), este consumo de hidrogênio deve ser atribuído a uma redução da fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ions Co em posição octaédrica e tetraédrica).

Nestes casos, onde se tem a presença simultânea das fases óxidas de Co e Cu, a comparação dos perfis de TPR sugere que a adição dos alcalinos facilita ligeiramente a redução da fase mista Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CuO na ordem Li>Na>K>Cs. A redução dos ions Co em posição octaédrica na estrutura CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é também favorecida pelos alcalinos, de modo equivalente para todos os promotores.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram determinar alguns dos efeitos induzidos pela adição de diferentes promotores alcalinos (Li, Na, K e Cs) a catalisadores mássicos à base de Al-Co-Cu.

Uma tendência geral foi constatar que os promotores empregados no estudo intervem de maneira diversificada e complexa na formação das fases ativas dos sistemas catalíticos estudados. Em particular, a adição de Cs aos precursores óxidos conduz a uma significativa diminuição da

área superficial específica, o que pode representar uma perda considerável de atividade catalítica.

Por sua vez, o Li aparece como sendo o melhor promotor da redução da fase mista CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, efeito que pode ser favorável à formação de fases metálicas CoCu de superfície, e conseqüentemente ao desempenho catalítico na síntese de álcoois superiores.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HAGGIN, J., *Chem. & Eng. News*, 25 (1989)
- (2) COURTY, P. et alii, *J. Mol. Catal.*, 17, 241 (1982)
- (3) DALMON, J.A. et alii, *Catal. Today*, 15 (1), 101 (1992)
- (4) COURTY, P. et alii, GB Patent 2118061 (1987)
- (5) ARRUDA, A.D. et alii, *Anais 100 Congr. Bras. Eng. Quím.*, 2, 927 (1994)
- (6) LETOURNEL R.M.B. et alii, *Catal. Letters*, 2, 149 (1989)
- (7) BLIHF B.W.F.J. e PRINS, R., *J. Catal.*, 97, 18 (1986)
- (8) COBO, A.J.G. et alii, *Anais: 12º Simp. Ibero-Am. Catal.*, 2, 377 (1990)
- (9) COBO, A.J.G., *Tese de Doutorado*, U.C.B.-Lyon I, França (1990)
- (10) LYCOURGIOTIS, A. et alii, *J.C.S. Faraday I*, 76, 1677 (1980)

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Química do Estado Sólido e ao Laboratório de Físico-Química Inorgânica (IQ/UNICAMP) pela colaboração na realização deste trabalho.

EFEITO DA LAVAGEM SOBRE CATALISADORES  
VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARADOS POR ADSORÇÃO CONTÍNUA.

- Milena Scheeffler<sup>1</sup>
- Flávia Maria de Aguiar Merola<sup>1</sup>
- Maria das Neves Barroso Sathler<sup>2</sup>
- Jean Guillaume Eon<sup>3</sup>

RESUMO

Óxidos de vanádio suportados em γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram preparados, por Adsorção Contínua e estudados pelo efeito da etapa de lavagem sobre a atividade do catalisador. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia no UV-visível (Reflectância Difusa), por XPS e por TPO, após adsorção de etanol. Foram realizados testes catalíticos nas reações de oxidação do propano e do etanol. Os resultados sugerem que a etapa de lavagem, após a adsorção contínua, seja responsável pela retirada de cerca de 30% do vanádio adsorvido, correspondendo a uma espécie condensada, capaz de se oxidar acima de 380°C e que pode ser responsável pelo aumento de atividade do catalisador somente nesta temperatura.

ABSTRACT

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported vanadium oxides, have been prepared following the continuous adsorption method. The effect of washing on the catalysts activity has been studied. Samples, after adsorption, have been characterized by Diffuse Reflectance UV-visible spectroscopy, XPS and by TPO. Catalytic tests have been performed using propane and ethanol oxidation reactions. The results suggest that washing, after continuous adsorption is responsible for extraction of about 30% of adsorbed vanadium, that appears to be a condensed species, which takes oxygen only above 380°C and can be responsible for increase in catalyst activity at that temperature.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos de vanádio suportados em alumina são conhecidos como catalisadores de oxidação desidrogenante do propano à propeno<sup>1</sup>.

Visando a obtenção de monocamada superficial de óxido ativo, esses catalisadores podem ser preparados por adsorção contínua ou por equilíbrio de adsorção. Essas técnicas de adsorção são comumente empregadas para deposição de oxo-anions de metais de transição tais como molibdênio, tungstênio, cromo, nióbio e vanádio<sup>2</sup> e são de fácil e rápida realização. A taxa de cobertura pode ser controlada pelo pH da solução de adsorção. Uma problemática sobre o método diz respeito à etapa de lavagem do catalisador, que tem por objetivo a retirada do excesso de solução, mas que pode ao mesmo tempo, promover um novo equilíbrio com a

<sup>1</sup> Bolsista de Iniciação Científica EQ/UFRJ.

<sup>2</sup> Professora Assistente /Aluna de Doutorado DQI/IQ/UFRJ.

<sup>3</sup> Professor Adjunto IQ/NUCAT/UFRJ.

desorção parcial ou total de anion adsorvido. Por outro lado, resultados recentes<sup>3</sup> indicam a existência de uma correlação entre espécies vanádio solúvel e atividade do catalisador VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. Esse trabalho tem como objetivo, estudar o efeito dessa etapa sobre a natureza da fase ativa e suas propriedades catalíticas sobre óxidos de vanádio depositados em pH ácido na superfície de alumina gama.

2. EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados por adsorção contínua. O suporte utilizado foi alumina gama da ENGELHARDT (200m<sup>2</sup>/g). Foi usada uma solução de vanadato de amônio 0,05M, cujo pH foi ajustado com solução de ácido nítrico. Os catalisadores foram calcinados à 500°C durante três horas. A partir desse procedimento, três amostras foram preparadas: NC - não lavado; LC - lavado e calcinado; CL - calcinado e lavado.

Após adsorção ou lavagem, os catalisadores foram secados por passagem de acetona através da coluna de catalisador. A etapa de lavagem consistiu de passagem pela coluna, de um volume de água correspondente à metade do volume de solução usado na adsorção. A caracterização por técnica de Reflectância Difusa no UV-visível foi realizada em um espectrofotômetro VARIAN-CARY 5, com um acessório de Reflectância Difusa "Herrick" (DRS) de geometria "Praying Mantis". A composição superficial foi determinada por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), adquiridos por um espectrofotômetro Perkin-Elmer. A radiação de excitação foi Mg Kα em 1283 eV e as energias de ligação foram calculadas com relação ao pico (contaminação) C1s (284,6 eV). A redução do catalisador foi realizada por vapor de etanol à 60°C. Curvas de oxidação com temperatura programada (TPO) do catalisador, foram obtidas após redução do mesmo por etanol à 60°C. A amostra foi aquecida à 500°C à taxa de 10°Cmin<sup>-1</sup> em fluxo 2,24% oxigênio em hélio, em torno de 38 ml.min<sup>-1</sup>. As atividades dos catalisadores foram determinadas pelas reações de oxidação do propano e de oxidação do etanol. Nesses testes foram utilizados apenas dois grupos de catalisadores: o NC e o LC. Para esses testes os catalisadores utilizados, foram obtidos a partir de solução pH 2. Para a oxidação do propano foi usada uma alimentação de 36,42 ml.min<sup>-1</sup>, contendo 0,04 mol% propano em ar. A análise do produto foi feita em um cromatógrafo gasoso em linha. A atividade foi medida a temperatura constante ( 250°C; 300°C; 350°C ) por um período médio de cinco horas e os produtos foram analisados a cada trinta minutos. Na oxidação do etanol foi usada uma alimentação de 15 ml.min<sup>-1</sup> contendo 2,6% mol etanol em ar. A análise do produto foi feita através de um cromatógrafo gasoso em linha. A atividade foi medida à temperatura constante (100°C; 120°C; 150°C ) por um período médio de cinco horas e os produtos foram analisados a cada trinta minutos.

3. RESULTADOS

3.1 - Redução do catalisador

Observa-se que as amostras são reduzidas por etanol, tanto à temperatura ambiente quanto à 60°C, uma vez que apresentam mudança de cor de alaranjado para verde escuro, após contato com o etanol.

3.2 - Caracterização

As figuras 1 a 3, mostram os espectros dos sólidos na região do UV - visível para quatro condições: com e sem a etapa de lavagem e antes e depois da redução.

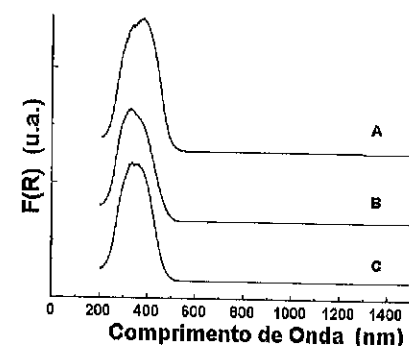


Figura 1: Espectros UV-visível das amostras oxidadas. A-catalisador NC; B-catalisador CL; C-catalisador LC.

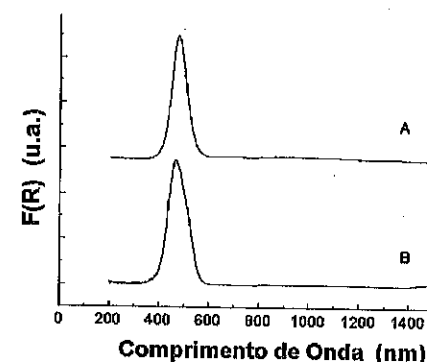


Figura 2: Diferença dos espectros UV-visível da amostra oxidada NC. A-com referência à LC; B-com referência à CL.

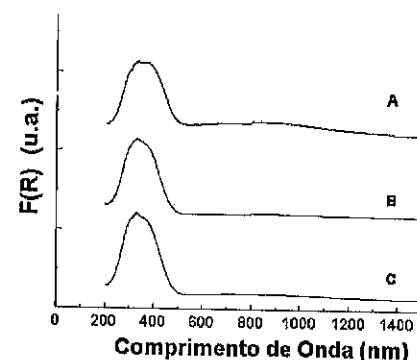


Figura 3: Espectros UV-visível das amostras após redução por etanol. A-catalisador NC; B-catalisador CL; C-catalisador LC.

No caso das amostras oxidadas (figura 1), foi observada uma única banda intensa, em 373nm para a amostra não lavada e para as amostras lavadas em 329nm (LC) e 346nm (CL), correspondendo à banda de transferência de carga de  $V^{5+}$  pouco condensado<sup>4</sup>. Nos dois casos a área da banda foi praticamente a mesma, sugerindo concentração semelhante de vanádio superficial. Porém, o resultado da subtração dos dois espectros referentes aos catalisadores: NC e CL ou NC e LC, uma banda estreita à 470nm (figura 2), evidencia a retirada de pequena quantidade de vanádio fortemente condensado.

A figura 3 mostra os espectros das amostras após redução por etanol. Além das bandas de transferência de carga, pode ser observado um pico a 742nm atribuído à transição d-d  $V^{4+}$  em coordenação octaédrica ( $VO^{2+}$ ). Essa banda é maior para a amostra NC.

A tabela 1 lista os valores das energias de ligação para os catalisadores e a percentagem entre os componentes da superfície, obtidos a partir de medidas por XPS. Observa-se um sinal  $V2p_{3/2}$  próximo a 517,6eV para os três catalisadores. Do mesmo modo, mostra que a etapa de lavagem, seja antes ou depois da calcinação, proporciona uma diminuição da relação V/Al. Considerando que alumínio não é eliminado por essa etapa, a perda em vanádio representa cerca de 30 %.

CATALISADOR	ENERGIA DE LIGAÇÃO (eV)	COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL (%)		
		V/O	Al/O	V/Al
NC	517,55	4,32	48,1	9,0
LC	517,50	3,28	49,6	6,6
CL	517,88	2,96	48,2	6,1

Tabela 1: Medidas em XPS dos catalisadores e a composição superficial relativa.

As figuras 4 e 5 mostram os perfis de TPO para os três grupos de amostras: NC, CL e LC. Considerando que o pico da figura 4 em 151°C é um artefato experimental, nos três casos as amostras exibem apenas dois picos: NC, em 227°C e 375°C; LC, em 220°C e 417°C; e CL em 216°C e 410°C. A amostra não lavada (figura 4) se diferencia das amostras lavadas (figura 5) pela área do segundo pico, ou seja, pelo consumo de oxigênio (NC- 747,5; CL- 613; LC- 870,6) em micromol por grama de catalisador.

3.3 - Teste Catalítico

Na tabela 2, encontram-se listadas as conversões de propano e de etanol, para os catalisadores NC e LC em diferentes temperaturas. A conversão do etanol foi seletiva à acetaldeído, enquanto que a conversão do propano foi seletiva à propeno e  $CO_2$ . Para ambos os casos, as conversões foram muito baixas e por isso os cálculos da seletividade tornaram-se difíceis.

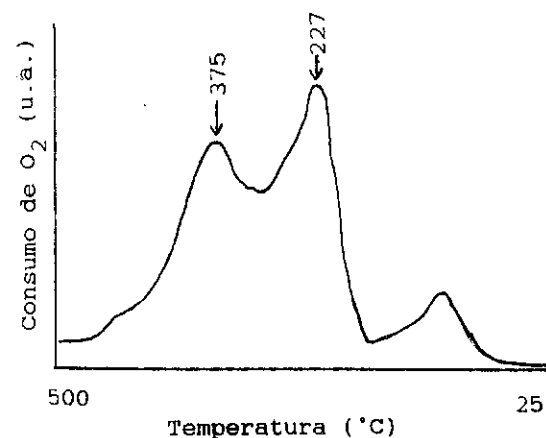


Figura 4-perfil de TPO do catalisador NC

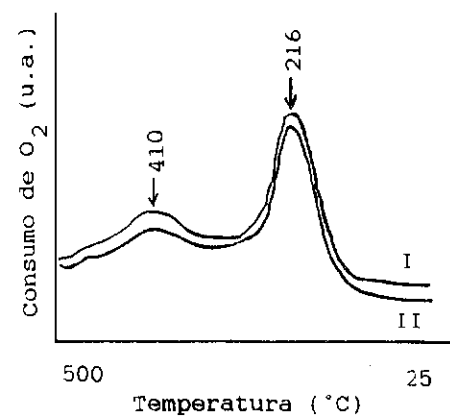


Figura 5-perfis de TPO :I-catalisador CL;II-catalisador LC

TEMPERATURA °C)	CONVERSAO C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(%)		CONVERSAO C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	
	CATALISADOR		CATALISADOR	
	NC	LC	NC	LC
100	1,52	1,32		
120	3,74	2,58		
150	13,5	14,4		
250			0,62	-
300				0,77
350			3,73	2,51

Tabela 2: Resultados catalíticos para os catalisadores NC e LC.

#### 4. DISCUSSÃO

A solução resultante da lavagem dos catalisadores, obtidos por técnica de adsorção contínua, apresentou a cor alaranjada, a mesma cor da solução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  utilizada para adsorção. Esse fato sugere que vanádio seja retirado da superfície do catalisador pela etapa de lavagem.

As medidas por XPS (tabela 1) confirmam que vanádio é retirado da superfície pela etapa de adsorção, seja antes ou depois da calcinação. A amostra não lavada apresenta razão molar V/Al igual a 9%, enquanto as amostras lavadas, em média 6,4%. A partir dessa relação molar V/Al superficial e considerando a particular textura da alumina, pode-se extrapolar a razão massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  /massa de amostra ( $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 0,138g por grama de catalisador ou ainda, considerando a área unitária de  $\text{VO}_x$ , 0,165nm<sup>2</sup>, 1516  $\mu\text{mol.V}$  por grama de catalisador. Essa cobertura representa 75% da monocamada (2010  $\mu\text{mol.V}$  por grama de catalisador). Entretanto, apesar da cobertura ser abaixo da monocamada, vanádio é retirado pela etapa de lavagem, como se verifica através da relação V/Al para as amostras LC e CL. Esse fato indica que há duas espécies de vanádio: uma fracamente ligada à superfície do suporte, que é extraída pela lavagem e outra fortemente ligada, que permanece na superfície do suporte.

Os espectros UV-visível das amostras oxidadas (figuras 1 e 2), confirmam a presença das duas espécies de  $\text{V}^{5+}$ . Pela figura 1, constata-se em todas as amostras, a presença da espécie  $\text{V}^{5+}$  pouco condensado, em concentrações semelhantes. Porém na figura 2, notam-se as diferenças entre o catalisador lavado e os não lavados. A banda estreita em 470nm, que corresponde à  $\text{V}^{5+}$  fortemente condensado, aparece apenas para o catalisador NC, a qual poderia corresponder portanto, à espécie fracamente ligada ao suporte e conseqüentemente sujeita à extração por lavagem.

Quanto aos espectros das amostras reduzidas por etanol, também apresentam-se de forma semelhante para os três catalisadores (figura 3). São diferenciados pelo pico à 742nm, cuja banda correspondente é maior para a amostra NC. Como essa banda é atribuída à banda de transição d-d do  $\text{V}^{4+}$  em coordenação octaédrica ( $\text{VO}^{2+}$ ), esse fato torna-se consistente com a condição dessa espécie ser obtida por redução da espécie fracamente ligada ao suporte.

A partir das medidas de XPS e UV-visível, podemos concluir que há na superfície duas espécies de vanádio: uma em maior concentração, que é pouco condensada  $\approx 70\%$  e outra em menor concentração  $\approx 30\%$ , que é fortemente condensada e sujeita à extração durante a etapa de lavagem.

Essas duas espécies de vanádio podem ser associadas aos dois picos presentes nas curvas de TPO dos catalisadores (figura 4 e 5). Comparando as referidas curvas, observa-se uma diferença na área do segundo pico, que pode ser atribuído à espécie retirada pela etapa de lavagem nos catalisadores lavados e que se mantém no catalisador não lavado. Analisando as áreas das curvas e portanto o consumo total de oxigênio, conclui-se que quantitativamente as diferenças entre as três amostras são pequenas. As amostras não reduzidas (LC e CL) e a amostra pouco reduzida (NC), apresentam consumo de oxigênio equivalente a praticamente 50% da cobertura. O alto consumo de oxigênio, mesmo para amostras não reduzidas, pode estar associado ao fato das mesmas, após exposição ao etanol, apresentarem moléculas de etanol adsorvidas, conduzindo assim o processo de oxidação em duas etapas. A primeira, favorecida pelo aumento de temperatura, a oxidação do etanol (e simultânea redução do vanádio) e a segunda, a oxidação do catalisador pelo oxigênio. Ainda sobre essa possibilidade de seguimento, podemos extrapolar que a etapa limitante desse processo é a reoxidação do sítio, uma vez que a redução já ocorre à temperatura ambiente. Entretanto até esse momento, não temos dados suficientes para afirmações.

Já os resultados dos testes catalíticos (tabela 2), não mostraram diferenças à alta ou baixa temperatura para as duas moléculas, propano ou etanol. Pelos resultados dos testes catalíticos as superfícies dos catalisadores lavados e não lavados são iguais, em termos de natureza e concentração de sítios, sugerindo que a espécie fracamente ligada não participe da reação nessas condições de temperatura, o que seria coerente pois, tal espécie só se reoxida acima de  $380^\circ\text{C}$  (figura 5).

Considerando os resultados obtidos nesse trabalho, podemos concluir que na superfície dos catalisadores estudados há duas espécies de vanádio. Uma majoritária  $\approx 70\%$ , pouco condensada e fortemente ligada à superfície e outra  $\approx 30\%$ , que corresponde ao vanádio fortemente condensado e fracamente ligado à superfície de modo que possa ser retirado parcialmente através da etapa de lavagem.

Para as condições reacionais, realizadas nesse trabalho, a etapa de lavagem e a extração do vanádio fracamente ligado, não influenciaram na atividade dos catalisadores para as reações de oxidação do propano e do etanol.

#### AGRADECIMENTOS

Os catalisadores foram preparados no Instituto de Química da UFRJ e caracterizados no NUCAT/UFRJ. Nós agradecemos à ENGELHARDT, que gentilmente nos forneceu a alumina utilizada como suporte de nossos catalisadores. Nós agradecemos também à Divisão de Catálise do INT, que viabilizou nossos testes catalíticos.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1 - J.G. Eon, R. Olier e J.C. Volta - J. Catal. 145, 318, (1994).
- 2 - L. Wang e W.K. Hall - J.Catal. 66, 251, (1980).
- 3 - G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiró, D. Ghoussoub, M. Guelton e L. Gengembre - J. Catal. 130, 238, (1991).
- 4 - V. Souza, P.G.P. Oliveira e J.G. Eon - 7º Sem. Bras. Catal. - Gramado, 1993.

EFETO DA POROSIDADE DE CATALISADORES DE  $Nb_2O_5$  NA TRANSFORMAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

•Elaine Ferreira Tôrres<sup>1</sup>  
 •Cristina Marques Malavolta Sachett<sup>2</sup>  
 •Nidia Maria Ribeiro Pastura<sup>3</sup>  
 •Lucia Maria Pires de Moraes Carmo<sup>4</sup>  
 •Wilma de Araújo Gonzalez<sup>5</sup>

RESUMO

A utilização de álcoois como aditivos na etapa de precipitação de  $Nb_2O_5$  levou a um aumento da acidez total do catalisador, além de proporcionar um controle da porosidade em relação ao óxido preparado na ausência de aditivos. Estes materiais foram avaliados na reação de transformação do ácido oleico. Os resultados mostraram que o catalisador de menor acidez e maior diâmetro de poros ( $> 86 \text{ \AA}$ ) favoreceu a reação de descarboxilação, enquanto que o de maior acidez e de diâmetro de poro menor que  $86 \text{ \AA}$  favoreceu a reação de craqueamento. A reação de transformação do ácido oleico mostrou-se, então, eficiente na avaliação de  $Nb_2O_5$  com mesoporosidade.

ABSTRACT

The use of alcohols as additive at the precipitation stage during the preparation of  $Nb_2O_5$  lead to a increase of the catalyst total acidity and to the porosity control, when compared to the oxide prepared without additive. These materials has been tested in the oleic acid transformation reaction. The results pointed out that the catalyst of lower acidity and larger pore diameter ( $> 86 \text{ \AA}$ ) enhanced the descarboxilation reaction, while the oxide of higher acidity and smaller pore diameter ( $< 86 \text{ \AA}$ ) enhanced the cracking reation. Thus, the oleic acid transformation reaction was efficient in the avaluation of  $Nb_2O_5$  with mesopores.

1. INTRODUÇÃO

Estudos anteriores sobre o craqueio de óleos vegetais (1-7), sobre diferentes sólidos ácidos ( $Al_2O_3$ , Durabed,  $H_3PO_4/SiO_2$ , etc.), mostraram que a formação de hidrocarbonetos está diretamente relacionada com a produção de ácidos carboxílicos pela degradação do triglicerídeo. Assim, pesquisas paralelas vem sido desenvolvidas utilizando a reação de transformação de ácidos carboxílicos como reação modelo. Até o momento, todos os estudos foram desenvolvidos correlacionando a acidez total e/ou a força ácida do catalisador.

A literatura relata vários estudos sobre o pentóxido de nióbio, como fase ativa, suporte e promotor.

Tanabe et alii (8) verificaram que o ácido nióbico possui propriedades de um superácido, sendo bastante ativo em reações de reforma catalítica, entre outras.

O pentóxido de nióbio,  $Nb_2O_5$  T, de estrutura ortorrômbica preparado por hidrólise de chama (9,10), é formado de partículas esféricas não porosas. Este sólido apresenta quatro hidroxilas superficiais, sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, básicos e de oxirredução.

- 1 Aluna de Doutorado no IME e Professora da UERJ  
 2 Mestre em Ciências, Pesquisadora do IME  
 3 Mestre em Ciências, Professora do IME e da UERJ  
 4 Química, Pesquisadora do IME  
 5 Doutora em Ciências, Professora do IME

Gonzalez (11,12) obteve, por tratamento hidrotérmico do complexo de nióbio, o  $Nb_2O_5$  de estrutura ortorrômbica, que possuía sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e de oxirredução. Neste material, os sítios básicos estavam bloqueados pelo  $CO_2$  decorrente da decomposição do complexo.

Tôrres (13,14) verificou que o  $Nb_2O_5$  T, ortorrômbico, com porosidade controlada poderia ser obtido por precipitação em presença de álcoois como aditivos. Além disso, estes aditivos causavam o aumento da acidez total do catalisador.

Os materiais vem sendo testados na reação de transformação do etanol (10,12,13), que possibilita observações relativas apenas ao tipo de sítios presentes na superfície. Esta reação, entretanto, não permite correlações com a porosidade do sólido.

Visando dar continuidade aos estudos, este trabalho teve como objetivo verificar se a reação de transformação do ácido oleico poderia servir para a avaliação de diferentes óxidos de nióbio com mesoporosidade controlada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação do Catalisador

O pentóxido de nióbio foi preparado pelo método de precipitação em ausência e em presença de álcoois como aditivos.

Cerca de 30 g de ácido nióbico foi solubilizado em ácido oxálico, sob refluxo a 363 K, durante 6 h. A esta solução, foi introduzido 7% em volume, do álcool. Como aditivos, foram utilizados metanol, etanol e glicerol.

Em seguida, a precipitação foi realizada pela adição de hidróxido de amônio até a formação de tampão em pH em torno de 9,4. Este precipitado foi deixado em contato com a água-mãe por 16 h. Foi separado por filtração, seco a 393 K por 24 h e calcinado a 823 K, durante 48 h.

2.2. Caracterização

Os óxidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios x, porosimetria e acidez total.

2.3. Teste Catalítico

A avaliação dos óxidos foi realizada através da reação de transformação do ácido oleico.

Esta reação foi realizada por processo contínuo, em reator tubular, vertical, de leito fixo, sob fluxo de nitrogênio e a temperatura de 623 K.

Inicialmente 5 g de  $Nb_2O_5$  foram pré-tratados, *in situ*, por 2 h à temperatura de 623 K, sob fluxo de nitrogênio de  $0,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

O reator foi alimentado por uma vazão de ácido oleico de  $20,5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ , controlado por uma bomba dosadora de ajuste fino.

Os produtos líquidos gerados foram recolhidos em duas frações, a primeira em 30 min e a segunda ao final de 60 min.

Estes produtos foram analisados quanto a acidez, percentagem de hidrocarbonetos saturados e por cromatografia gasosa para avaliar a composição de hidrocarbonetos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedades do  $Nb_2O_5$

Todos os óxidos obtidos por precipitação, em ausência e presença de álcoois, após a calcinação, foram identificados como  $Nb_2O_5$  T, de estrutura ortorrômbica.

As propriedades texturais e a acidez total são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> T

Amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> T	Aditivo	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	dp (Å)	Acidez (mol.g <sup>-1</sup> )
Nb0	-	30	0,11	86	0,10
Nb1	metanol	27	0,10	111	0,38
Nb2	etanol	29	0,08	81	0,31
Nb3	glicerol	34	0,09	77	0,45

A comparação da acidez do óxido Nb0 com os demais mostra que a presença de álcool causou um aumento da acidez total mais pronunciado para o óxido Nb3 preparado em presença de glicerol.

As superfícies específicas dos óxidos Nb1 e Nb2 praticamente não foram alteradas, pela adição de metanol e etanol, antes da precipitação. O óxido Nb3 apresentou a maior área específica, de 34 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, provavelmente devido ao menor diâmetro de poro (77 Å).

### 3.2 Teste Catalítico

Na tabela 1, são mostrados as percentagens de produto líquido (PL), a acidez total e o teor de hidrocarbonetos saturados (HCs) obtidos, durante a transformação do ácido oleico sobre os óxidos.

Tabela 2: resultados da transformação do ácido oleico - análise dos produtos.

Amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> T	Fração (PL)	Acidez (mol.g <sup>-1</sup> )	% PL	% HCs
Nb0	1	0,06	79,5	68,5
	2	0,13	61,2	55,2
Nb1	1	1,70	75,7	38,2
	2	1,89	56,0	11,9
Nb2	1	0,09	68,1	38,0
	2	0,51	56,1	0,00
Nb3	1	0,42	60,2	26,0
	2	1,80	73,3	0,00

Observa-se que a percentagem de produtos líquidos diminui após 60 min de reação (segunda fração), para óxidos preparados em ausência de álcool (Nb0) e em presença de metanol (Nb1) e etanol (Nb2). Apenas o óxido (Nb3) apresentou comportamento diferente. Os catalisadores Nb2 e Nb3 não geraram hidrocarbonetos após 60 min de reação.

A acidez dos produtos líquidos aumenta na segunda fração para todos os óxidos, independente da presença de aditivos.

A correlação da porcentagem de produto líquido, nas duas frações, e o diâmetro médio de poros dos óxidos obtidos é mostrada na figura 1.

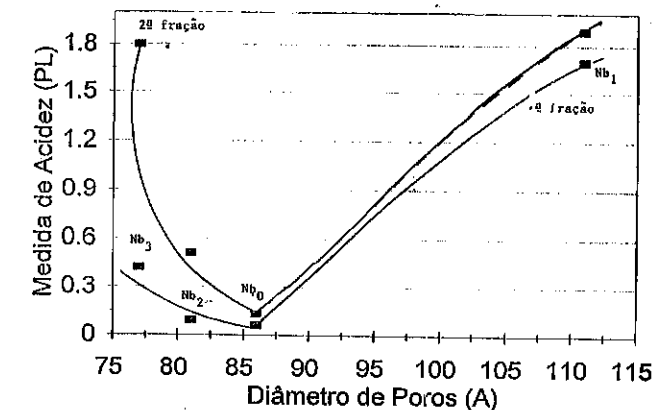


Figura 1: Influência do tamanho do poro na acidez do produto líquido.

Estes resultados mostraram que o aumento de tamanho de poro favoreceu a formação de produto líquido (PL), na primeira fração, até um valor máximo de 86 Å. A partir destes valores houve um aumento da acidez pronunciado, indicando desfavorecimento para a reação de descarboxilação do ácido oleico, conforme mostra a figura 2.

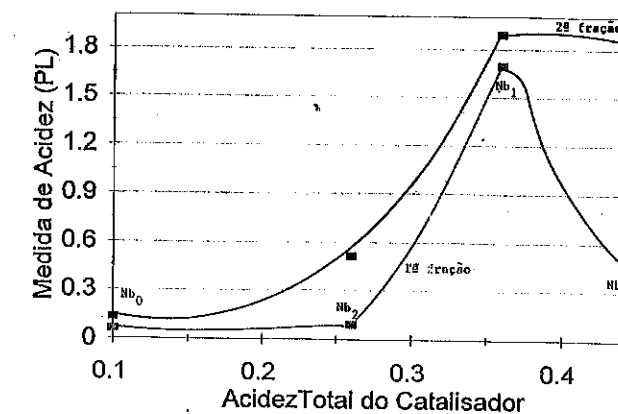


Figura 2: Acidez do produto líquido versus acidez do catalisador.

O teor de hidrocarbonetos saturados (HCs) na primeira fração de PL também decresce com o aumento do tamanho de poro. Os sólidos Nb2 e Nb3, de acidez 0,26 e 0,46 mmol.g<sup>-1</sup> e tamanho de poro de 81 e 77 Å, respectivamente, não produziram hidrocarbonetos saturados na segunda fração e o Nb1, de acidez 0,36 mmol.g<sup>-1</sup> e tamanho de poro 111 Å, mostrou uma redução de 68% nos hidrocarbonetos saturados em relação a primeira fração.



O catalisador de menor acidez e maior diâmetro de poro (Nb1) favoreceu a reação de descarboxilação, enquanto que o de menor diâmetro de poro e de maior acidez (Nb3) apresentou distribuição de hidrocarbonetos mais homogênea, com formação preferencial de hidrocarbonetos de cadeias de número ímpar de carbono, C9, C13 e C15 (figura 3).

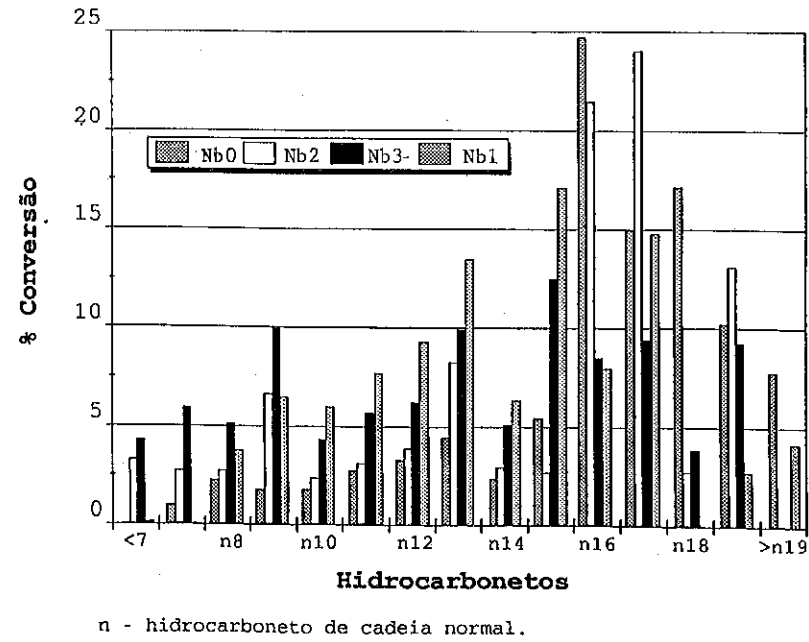


FIGURA 3 : Distribuição da conversão do ácido oleico em hidrocarbonetos.

A comparação das distribuições dos produtos líquidos dos vários óxidos estudados com aquela do diesel comercial mostra que o Nb3 é o melhor catalisador para a obtenção deste combustível. Esta comparação é mostrada na figura 4.

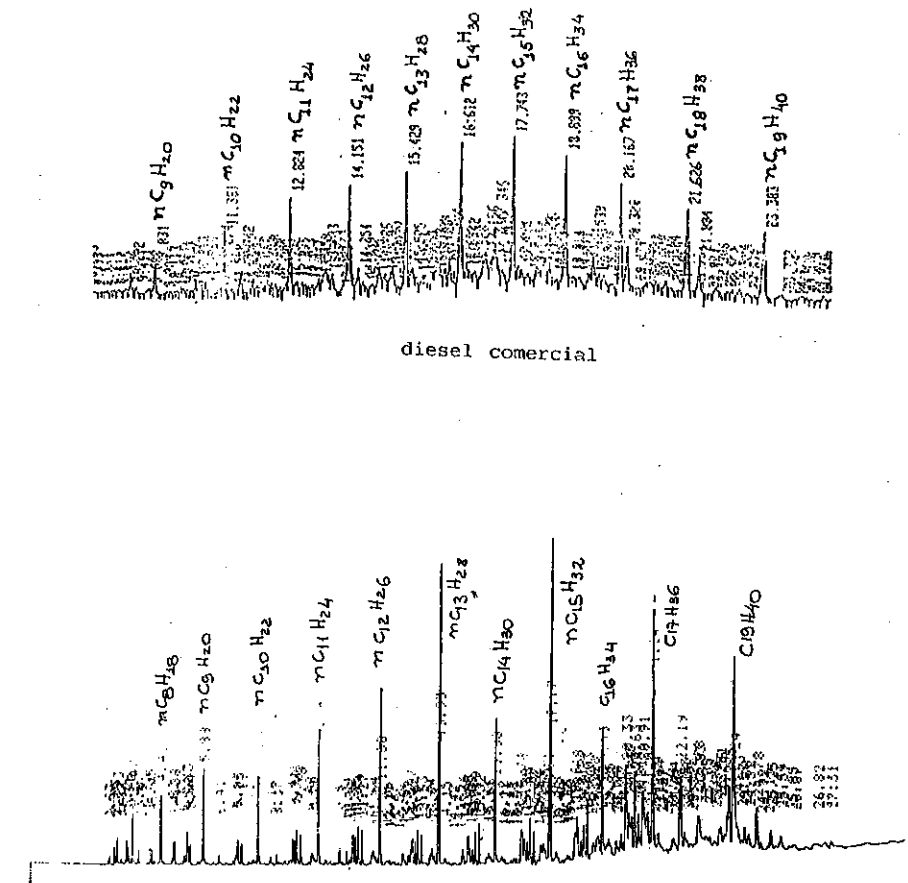


FIGURA 4 : Comparação dos cromatogramas do diesel comercial e dos produtos obtidos utilizando o catalisador Nb3.

#### 4. CONCLUSÃO

Estes resultados mostraram que a formação de hidrocarbonetos saturados não é dependente somente da acidez total e/ou da distribuição da força ácida do catalisador, como se acreditava inicialmente, mas também da porosidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Conclui-se, portanto, que a reação de transformação do ácido oleico mostrou-se adequada para a avaliação de catalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com mesoporosidade controlada.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- 1 - Chang, C.C. e Wan, S. W., Ind. Eng. Chem., 39, 1543 (1947).
- 2 - Otake, M. e Onada, T., J. Catal., 38, 494 (1975).
- 3 - Anjos, J.R.S., Gonzalez, W.A., Lan, Y.L. e Frety, R., Appl. Catal. 5, 299 (1983).
- 4 - Nunes, P.P., These de Docteur Ingenieur, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - França, 1984.
- 5 - Pastura, N.M.R., Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 1982.
- 6 - Fernandes, M.A.G., Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 1983.
- 7 - Silva, J.G., These de Docteur D'etat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - França, 1985.
- 8 - Tanabe, K., Tizuca, T., Catalytic Properties of Niobium Compounds - Niobium Technical Reports - CBMM, III, São Paulo, 1985.
- 9 - Gonzalez, W.A., Nunes, P.P., Lam, Y.L., Guenin, M., Primet, M., 5º Seminário Brasileiro de Catálise, 2, 1 (1989).
- 10 - Formeti, M., Juillet, F., Meriaucheoau, P. e Teichner, S. J., Chem. Tech. 680 (1971).
- 11 - Muller, M., These - Faculté des Sciences de la Université Strasbourg, 1970.
- 12 - Gonzalez, W.A., Tese de Doutorado - Instituto Militar de Engenharia, 1990.
- 13 - Tôrres, E.F., Pastura, N.M.R., Sachett, C.M.M., Carmo, L.M.P., Gonzales, W.A., Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2, 938 (1994).
- 14 - Tôrres, E.F., Tese de Mestrado - Instituto Militar de Engenharia, 1994.

#### 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

#### TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL SOBRE CATALISADORES DE ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COM ESTRUTURA TIPO ESPINÉLIO NÃO-ESTEQUIOMÉTRICO

• Yara Lomena Bittelbrunn<sup>1</sup>  
• José Maria Corrêa Bueno<sup>2</sup>

#### RESUMO

Precursores com estrutura tipo hidrotalcita foram obtidos por coprecipitação a partir de soluções de nitratos de Al, Cu e Zn. Os catalisadores e óxidos foram caracterizados por medida de área metálica e difração de raios-x (DRX). Foram realizadas medidas de atividade catalítica para desidrogenação do etanol e hidrogenólise do acetato de etila. Os resultados mostraram que a formação do acetato de etila a partir do etanol, predominantemente sobre os sítios de cobre, é promovida com a presença de CuO segregado e com o aumento da relação Al/Zn no catalisador.

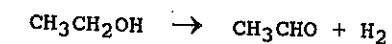
#### ABSTRACT

Precursors with hydrotalcite-type phases have been obtained by coprecipitation from Al, Cu and Zn nitrates solutions. The catalysts and the oxides were characterized by the measure of the metallic area and X-ray diffraction (X-RD). Measurements of catalytic activity for the dehydrogenation of ethanol and hydrogenolysis of ethylacetate were done. The analysis of the data showed that ethylacetate formation from ethanol, preferably on the sites of the copper, is promoted with the presence of segregate CuO and with the increases in ratio of Al/Zn in the catalysts.

#### 1. INTRODUÇÃO

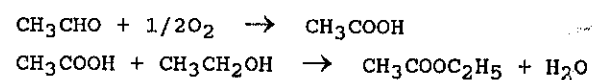
As reações que utilizam o etanol têm sido, nos últimos anos, muito estudadas por ser este álcool matéria-prima potencial para inúmeros produtos químicos de interesse, tendo-se assim uma alternativa a processos tradicionais.

Produtos como acetato de etila, éter etílico, etileno, acetaldeído, butadieno e outros podem ser obtidos a partir do etanol por processos catalíticos. Os estudos realizados mostram que os catalisadores do tipo Cu/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Cr ou Al) são bastante ativos para a formação do acetato de etila a partir do etanol (M.G.Coelho (1990); A.Bueno (1991); J.M.C.Bueno (1993)). Este produto atualmente é produzido no Brasil a partir do etanol, usando o processo em três etapas (CLOROETIL S/A):



<sup>1</sup>Aluno mestrado DEQ/UFSCar

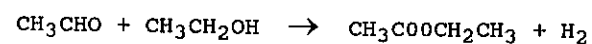
<sup>2</sup>Prof.DEQ/UFSCar



Existe porém a possibilidade do acetato de etila ser produzido em uma única etapa, substituindo o processo industrialmente usado.

Nos catalisadores Cu/Zn/Al que apresentam uma estrutura tipo NSS, a relação Zn/Al determina diferentes propriedades para o cobre proporcionando variação na atividade do metal. Para a transformação do etanol em acetato de etila ainda não foram descritos os sítios ativos e as possíveis reações envolvidas, nem tão pouco a influência da dispersão do cobre nessas reações. Particularmente, para a reação de transformação do etanol, os óxidos de alumínio e zinco com estrutura NSS apresentam propriedades de desidrogenação e formação de ésteres, quando promovidos com o cobre ocorre um aumento nas propriedades desidrogenante com formação de ésteres e cetonas assimétricas, e, quando com presença de íons sulfato apresentam formação de butadieno (J.M.C.Bueno (1993 e 1994), A.Bueno (1991), M.G.Coelho (1994)).

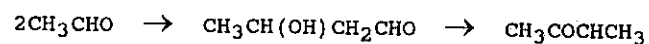
A literatura sugere que o acetato de etila pode ser formado pela reação de condensação do acetaldeído com o etanol (D.J.Elliot and Pennella (1989)).



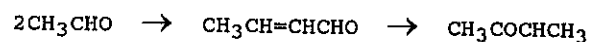
Outros autores sugerem pelo mecanismo de reação de Tischenko, com condensação do acetaldeído (K.Takeshita (1978), E.A.Royals (1954)).



A formação de metil etil cetona pode ser explicada pela condensação do acetaldeído, com desidrogenação do intermediário aldol e redução para a forma metil etil cetona pela seguinte reação (D.J.Elliot and Pennella (1989)):



Ou pela formação do intermediário crotonaldeído (N.L.Allinger (1978)):



Este trabalho tem como objetivo o estudo da transformação do etanol sobre catalisadores de Al e Zn, promovidos com cobre, procurando esclarecer acerca da natureza destes sítios ativos e as reações envolvidas.

## 2. EXPERIMENTAL

Os precursores dos catalisadores de Cu/Zn/Al foram preparados por coprecipitação, a partir de soluções de nitrato de alumínio, zinco e cobre, usando como agente coprecipitante carbonato ou bicarbonato de potássio. Os coprecipitados foram envelhecidos e lavados com água destilada até obterem concentração de potássio inferior a 0.15%. As amostras foram secas a 333K e calcinadas a 653K por 24 horas. Na tabela 1 são apresentadas as condições de síntese dos precursores coprecipitados.

TABELA 1. Condições de coprecipitação das amostras em estudo.

AMOSTRA	Cu/Zn/Al	pH	Ag	T <sub>C</sub> (K)	T <sub>F</sub> (K)	t(h)
CAT 1	00:70:30	8.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	326	333	40
CAT 2	00:50:50	9.7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	324	333	40
CAT 3	00:40:60	8.6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	321	333	40
CAT 4	10:40:50	8.0	KHCO <sub>3</sub>	333	-	-
CAT 5	17:33:50	8.0	KHCO <sub>3</sub>	333	-	-
CAT 6	25:25:50	8.0	KHCO <sub>3</sub>	333	-	-
CAT 7	40:10:50	8.0	KHCO <sub>3</sub>	333	-	-

Ag = agente coprecipitante; T<sub>C</sub> = temperatura coprecipitação; T<sub>F</sub> = temperatura envelhecimento; t = tempo envelhecimento

As composições dos precursores foram determinadas por análise de espectroscopia por absorção atômica (EAA). As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro RIGAKU-MINIFLEX. A área superficial de cobre (S<sub>Cu</sub>) foi determinada "in situ", por decomposição de N<sub>2</sub>O pela técnica do pulso, à temperatura ambiente (B. Dvorak and J. Pasek (1970); T. J. Osinga (1983)), após redução do catalisador.

Os testes de atividade catalítica foram efetuados em um microreator de leito fixo, à pressão de 440 mmHg, temperatura entre 473 e 603K mantendo-se S<sub>Cu</sub> fixa em 6,74 m<sup>2</sup>Cu para todos os catalisadores, usando etanol ou acetato de etila em um fluxo de H<sub>2</sub> (70:30 v/v), realizando-se alimentações com etanol, com acetato de etila, e com mistura de acetaldeído com etanol, da seguinte forma:

Alimentou-se etanol sobre os catalisadores contendo cobre, usando-se tempo de residência (W/Fao) de 243,32 m<sup>2</sup>Cu.h/mol, depois passou-se acetato de etila sobre estes catalisadores usando-se 406,02 m<sup>2</sup>Cu.h/mol.

Para os catalisadores contendo apenas Zn/Al adotamos o mesmo procedimento acima, apenas com modificação do tempo de residência, que deixa de ser com base na área superficial de cobre (W/Fao) e passa a ser em gramas de catalisador (w/Fao), e que foi de 32,94 gcat.h/mol e 54,97 gcat.h/mol para o etanol e acetato de etila respectivamente.

Após estes testes, os catalisadores de Zn/Al também foram submetidos a ensaios onde a alimentação era uma mistura de etanol e acetaldeído.

Esta mistura foi possível porque utilizamos um leito de catalisador desidrogenante (comercial) sobreposto ao leito do catalisador Zn/Al a ser testado e separado por uma camada de vidro PYREX moído (80 Tyler). O W/Fao utiliza do para o leito desidrogenante foi de 14,67 gcat.h/mol e para o leito de catalisador Zn/Al utilizou-se 18,10 gcat.h/mol.

Os efluentes foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo C.G.-modelo 3537-9 e uma coluna com Chromossorb 102 de 1/8" x 1,8 m.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 2 são apresentadas as características físicas dos precursores, óxidos, e catalisadores em estudo. Observa-se que os compostos tipo hidrotalcita sintetizados apresentam estrutura cristalina e ausência de fases laterais para razões  $M^{+2}/M^{+3}$  acima de 0,33, superior ao limite descrito por Brindley and Kikkawa (1979), e que estão em concordância com os resultados mais recentes (F. Trevenot (1989), D. Tichit (1995)).

TABELA 2 - Características físicas das amostras utilizadas.

AMOSTRA	Cu/Zn/Al	Cu/Cu+Zn	DRX		S <sub>Cu</sub>	Disp.%
			A	B		
CAT 1	00:70:30	-	HT	ESP+ZnO	-	-
CAT 2	00:50:50	-	HT	ESP	-	-
CAT 3	00:40:60	-	HT	ESP	-	-
CAT 4	10:40:50	0,20	HT	ESP	-	-
CAT 5	17:33:50	0,34	HT	ESP	130	21
CAT 6	25:25:50	0,50	HT	ESP	86	14
CAT 7	40:10:50	0,80	HT+M	ESP+CuO	39	6
			Al(OH) <sub>3</sub>		18	2

HT = fase tipo hidrotalcita; S<sub>Cu</sub> = área metálica do cobre (m<sup>2</sup>/gCu); M = Malaquita; ESP = fase tipo espinélio; A = precursor; B = óxido; Disp % = dispersão.

Todas as amostras dos precursores mostram diagramas de DRX característicos da fase tipo hidrotalcita bem cristalina, apenas com excessão da amostra CAT 7 que apresenta formação de malaquita e Al(OH)<sub>3</sub>. Após calcinadas as amostras apresentam formação de fase tipo espinélio de baixa cristalinidade, com segregação de pequenas quantidades de ZnO para o CAT 1 e de CuO para o catalisador CAT 7.

Na composição das amostras preparadas tem-se 20 a 30% de fase óxida em excesso para a formação de espinélio não estequiométrico, esse óxido deveria ser detectado por DRX. Com base nesses dados de DRX supomos a formação de espinélio não estequiométrico (NSS) com excesso de íons bivalentes (S.Gusi (1986)).

Para a série de amostras contendo cobre, na tabela 2, podemos observar a diminuição da área superficial do cobre com o aumento do seu teor

nas amostras. Isto implica numa diminuição da dispersão com o aumento da composição de cobre nas amostras até segregação na amostra CAT 7.

Na tabela 3 são apresentados os resultados de atividade catalítica para a amostra CAT 2 a 503K. Os catalisadores com diferentes teores de Al/Zn apresentaram o mesmo comportamento que o catalisador demonstrado.

Devido as condições adotadas para separação dos produtos, não foi possível determinar os produtos leves como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>.

TABELA 3 - Dados relativos a velocidade de reação do CAT 2 alimentado com diferentes reagentes a 503K.

TEST E	W/Fao	Cu/Zn/Al	Alim	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r <sub>5</sub>	r <sub>6</sub>	r <sub>7</sub>	r <sub>8</sub>
1	32.94	00:50:50	etanol	2.8	-	1.3	1.0	-	0.5	-	-
2	54.97	00:50:50	acetato	2.6	2.6	-	-	-	-	-	-
3	14.67	DESID	etanol	129.6	-	7.2	103.6	-	-	-	18.2
4	20.35	DESID	etanol	105.0	-	-	105.0	-	-	-	-

W/Fao = fator tempo de residência(gcat.h/mol); Alim = reagente alimentado; DESID = leito de catalisador desidrogenante (comercial); acetato = acetato de etila; r = velocidade .e-4 (gcat.h/mol)sendo 1 = global, 2 = etanol, 3 = acetato de etila, 4 = acetaldeído, 5 = metil etil cetona, 6 = acetona, 7 = éter dietílico, 8 = crotonaldeído.

São apresentadas na tabela 4 as velocidades de reação para transformação do etanol e hidrogenólise do acetato de etila dos diferentes produtos formados para as amostras contendo cobre, obtidas a 503K, com alimentação de etanol e com alimentação de acetato de etila.

TABELA 4 - Dados de velocidade de reação para os catalisadores contendo cobre com alimentação de etanol ou acetato de etila a 503K.

AMOSTRA	Cu/Zn/Al	Alim	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r <sub>5</sub>	r <sub>6</sub>	r <sub>7</sub>
CAT 4	10/40/50	etanol	5,40	-	0,68	4,72	-	-	-
		acetato	0,30	0,30	-	-	-	-	-
CAT 5	17/33/50	etanol	8,31	-	3,68	4,63	-	-	-
		acetato	1,48	1,48	-	-	-	-	-
CAT 6	25/25/50	etanol	9,19	-	4,17	4,56	0,35	0,02	-
		acetato	0,78	0,65	-	0,13	-	-	-
CAT 7	40/10/50	etanol	22,47	-	17,13	1,42	1,48	0,67	1,77
		acetato	0,49	0,37	-	0,12	-	-	-

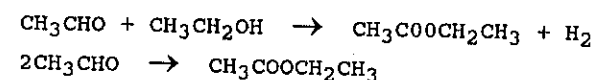
Alim = reagente alimentado; acetato = acetato de etila; velocidade .e-4 (m<sup>2</sup>Cu.h/mol); sendo 1 = global, 2 = etanol, 3 = acetato de etila, 4 = acetaldeído, 5 = metil etil cetona, 6 = acetona, 7 = éter dietílico.

Também o ZnO catalisa a desidrogenação de alcóois (D.J.Elliot and Pennella (1989), E.A.Royals (1954)), mas dá lugar principalmente para a desidratação com a formação de etileno (M.Bowker (1982);M.Bowker (1986)). A formação de etileno não é observada nos testes sobre a matriz óxida, mostrando que os íons Zn<sup>+2</sup> nestes catalisadores tem um comportamento diferente que no ZnO puro, concordando com os resultados descritos por E. Giamello (1989) para os catalisadores Zn/Cr.

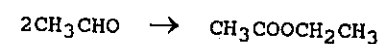
A matriz óxida apresentou baixa atividade desidrogenante nas condições de reação utilizadas e conseqüentemente baixa atividade para a for-

mação de produtos de condensação do acetaldeído. Por isso alimentamos a amostra CAT 2 com mistura etanol e acetaldeído, conseguida através da sobreposição de um leito de catalisador desidrogenante (comercial). Tem-se formação do crotonaldeído e formação em maior quantidade de acetato de etila. A formação do crotonaldeído se dá devido à condensação do acetalceído sobre sítios básicos dos catalisadores de Zn/Al.

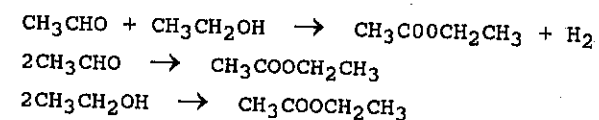
O aumento da velocidade de formação do acetato de etila quando se alimenta com a mistura etanol e acetaldeído sobre a amostra CAT 2 indica a forte necessidade de acetaldeído para a formação do acetato de etila e leva a considerarmos duas possíveis reações:



Os dados da reação de hidrogenólise do acetato de etila sobre a matriz óxida (Tabela 3) no teste 2, mostram a baixa atividade para hidrogenólise da matriz óxida, com formação apenas de etanol nesta reação, indicando que o acetato poderia ser formado, em parte ou totalmente, pela condensação do etanol na matriz óxida.



A introdução do cobre na matriz óxida tem conferido substancial aumento para a formação do acetato de etila. Não foi detectada presença de crotonaldeído nos produtos de reação, em contra partida houve aumento na formação de metil etil cetona e propanona. Os catalisadores promovidos com cobre apresentam atividade bem mais alta, para a formação do acetato de etila, evidenciando a formação do acetato de etila predominantemente sobre os sítios de cobre. A sua formação pode se dar pela reação do acetaldeído com etanol, reação do acetaldeído, e pela reação direta:



Nos dados da tabela 4, temos um grande aumento na formação de acetato de etila apenas quando diminuí drasticamente a dispersão do cobre. Como a área de cobre utilizada foi a mesma para todos os ensaios, então houve mudança no comportamento do cobre. Os dados mostram que o catalisador tipo hidrotalcita sem cobre segregado na matriz NSS e com alta dispersão apresenta baixa atividade (Tabela 4). A redução na dispersão do catalisador sem a presença de CuO segregado, identificado por DRX, resulta em atividade catalítica similares para estes

catalisadores, mostrando pouca influência da dispersão do cobre nestes catalisadores. No entanto, a presença de CuO na matriz óxida produz um aumento significativo na atividade para reação de transformação do etanol em acetato de etila. Isto nos leva a considerar duas possibilidades que justificam este comportamento:

Quando o catalisador origina-se de um precursor tipo hidrotalcita sem fases laterais e bem cristalinas o cobre disperso na estrutura tipo NSS apresenta-se com atividade catalítica semelhante para variações de composição que não alterem a sua estrutura. Ao aumentar-se ainda mais o teor de cobre, no precursor, ocorre a formação de outras fases, como malaquita e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , e a mudança do precursor dá origem a catalisadores com diferentes características físicas e com formação de outras fases como por exemplo o CuO segregado. Esta segregação proporciona um aumento na atividade do cobre, porém não é a única responsável. A alta relação Al/Zn, igual a 4, seria a responsável pela presença de compostos de alumínio amorfos (E.Giamello (1994) que poderiam influenciar o comportamento catalítico destes materiais.

Com o objetivo de esclarecer quanto as reações envolvidas na formação do acetato de etila foram realizados testes de hidrogenólise. Os dados da hidrogenólise do acetato de etila (Tabela 4) mostram que há um aumento da velocidade de formação do etanol com o aumento da dispersão do cobre até a amostra CAT 5 estando este resultado em concordância com a literatura, embora um maior aumento na dispersão do cobre, amostra CAT 4, provocou uma brusca diminuição da atividade para a formação do etanol. A diminuição da atividade do cobre com a diminuição da relação Al/Zn, observado para o CAT 4, pode estar promovendo uma interação Cu/Fase óxida que provoca diminuição na atividade para a hidrogenólise do acetato de etila (F.Th.van de Scheur (1994)).

Para as amostras CAT 6 e 7, os dados da Tabela 4, mostram um aumento na seletividade em outros produtos. A formação da metil etil cetona ocorre através da reação de condensação aldólica do acetaldeído a crotonaldeído na matriz Zn/Al e depois a redução para metil etil cetona pelo cobre:



A produção de metil etil cetona demonstrou ser totalmente dependente da matriz óxida, devido ao efeito da composição Zn/Al na formação do crotonaldeído atribuída aos sítios básicos da matriz e responsáveis por esta reação.

#### 4. CONCLUSÃO

Todas as amostras dos precursores com relação molar Cu/Cu+Zn  $\leq$  0,50 apresentam-se numa estrutura cristalina do tipo hidrotalcita. Os óxidos apresentaram presença de fase espinélio de baixa cristalinidade com segregação de ZnO e CuO apenas para o catalisador rico em Zn e rico em cobre.

A formação do acetato de etila a partir do etanol sobre os catalisadores Cu/Zn/Al ocorre preferencialmente sobre os sítios de cobre e existe uma forte necessidade da presença de acetaldeído para a formação deste produto. A presença de CuO segregado e o aumento da relação Al/Zn promoveu aumento da velocidade de formação em acetato de etila.

Os dados da hidrogenólise sobre os catalisadores Zn/Al evidenciam a possibilidade da reação direta do etanol a acetato de etila. E a presença do crotonaldeído, formado sobre a matriz óxida, indica que este é um intermediário para a formação da metil etil cetona.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Bueno, J.M.C. Bueno, 6º Sem. Bras. Catálise, Salvador, (1991), 338.
2. M.G. Coelho, J.M.C. Bueno, XII Simp. Iberoamericano catálise, vol. 2, RJ, (1990), 43.
3. J.M.C. Bueno, M. Gazzano, M.G. Coelho, A. Vaccari, Appl. Catal., 103 (1993) 69.
4. M.L. Valle, A.C.C. Caldeira, I Cong. Bras. Alcoolquímica, (1981), 319.
5. R.A. Rodrigues, I Cong. Bras. Alcoolquímica, (1981), 343.
6. J.M.C. Bueno, S.G.C. Castro, G.G. Cortez, XIV Simp. Iberoamericano catálise, (1994), 807.
7. M.G. Coelho, A. Vaccari, M. Gazzano, J.M.C. Bueno, Natural gas Conversion II, (1994) 343.
8. D.J. Elliot and F. Pennella, J. Catal., 119 (1989) 359.
9. K. Takeshita, S. Nakamura, K. Kawamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 2622.
10. E.A. Royals, Advanced Organic Chemistry, Prentice-Hall, (1954), 565 and 723.
11. N.L. Allinger, et alii, Guanabara Dois, (1978), 456.
12. B. Dvorak and J. Pasek, J. Catal., 18 (1970) 108.
13. T.J. Osinga, B.G. Linsen and W.P. van Beet, J. Catal., 7 (1983) 75.
14. G.W. Brindley, S. Kikkawa, Amer. Mineral, 64 (1979) 836.
15. F. Thevenot, R. Szimanski, P. Chaumete, Clays and Clay Minerals, 37 (1989) 396.
16. D. Tichit, M.H. Lhouty, A. Guida, B.H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, Bartolini, E. Ganone, J. Catal. 151 (1995) 50.
17. S. Gusi, F. Trifirò, A. Vaccari, React. Solids, 2 (1986) 59.
18. M. Bowker, R.W. Petts, K.C. Waugh, J. Catal., 99 (1986) 53.
19. M. Bowker, H. Houghton, K.C. Waugh, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78 (1982) 2573.
20. E. Giamello, B. Fubini, M. Bertoldi, G. Busca, A. Vaccari, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85 (1989) 237.
21. F. Th. van de Scheur, L.H. Staal, Appl. Catal., 108 (1994) 63.
22. M. Di Girolamo, U. Cornaro, E. Micheli, M. Marchionna, IX Nat. Cong. Catal., Pisa, (1994) 62.

#### 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

#### ESTUDOS DA RESISTÊNCIA DA ZEÓLITA USY A COMPOSTOS NITROGENADOS

. A. C. LEIRAS GOMES<sup>1</sup>

. Y. L. LAM<sup>2</sup>

. J. L. F. MONTEIRO<sup>3</sup>

#### RESUMO:

Zeólitas Y ultra-estáveis, preparadas a diversas temperaturas de calcinação (550, 600 e 650 °C), foram usadas para estudar sua resistência frente ao craqueamento de n-heptano em presença de piridina. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por FRX, DRX, IV e adsorção de N<sub>2</sub>. Os resultados indicaram que o aumento do teor de piridina leva a uma queda drástica da conversão de n-heptano e a um aumento da razão (C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>)/(C<sub>2</sub>+C<sub>5</sub>) e que zeólitas com maior quantidade de ALER apresentam uma maior razão olefinas/parafinas, não alterada com o envenenamento por parte da piridina.

#### ABSTRACT:

The resistance of ultra-stable Y zeolites prepared at different calcination temperatures (550, 600 and 650°C) was evaluated in the n-heptane cracking reaction in the presence of pyridine. The zeolites were characterized by XRF, XRD, IR and N<sub>2</sub> adsorption. The results showed that increasing pyridines levels lead to a significant drop in n-heptane conversion and to an increase of the (C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>)/(C<sub>2</sub>+C<sub>5</sub>) ratio. Zeolites with larger amounts of NFA show a large olefines/parafines ratio, not affected by the pyridine content of the feed.

#### 1 - INTRODUÇÃO:

A qualidade do petróleo a ser processado influencia, diretamente, a performance das unidades de craqueamento catalítico, tanto na capacidade do catalisador em craquear quanto nas condições operacionais. Atualmente, as grandes reservas apresentam um petróleo com impurezas em quantidades crescentes, tais como metais pesados e compostos sulfurados, nitrogenados e, em menor quantidade, aromáticos (Fu e Schaffer, 1).

No panorama nacional, as descobertas de campos gigantes a altas profundidades (off-shore), com petróleos com alto teor de compostos nitrogenados, levará à implementação de modificações no processamento dessas cargas.

Os compostos nitrogenados, de acordo com a origem do petróleo e conseqüentemente do gás oleo, podem se apresentar com teores variados. Torem e Rawet (2), em 1991, apresentaram, em seus estudos, vários teores de compostos nitrogenados de gás oleos oriundos dos Estados Unidos (USA) e do Brasil, conforme a tabela 1.

<sup>1</sup> - ENG. QUÍMICO, M.Sc. - PROFESSOR ASSISTENTE, DPO/EQ/UFRJ  
DOUTORANDO NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

<sup>2</sup> - QUÍMICO, D.Sc. - QUÍMICO DE PETRÓLEO, CENPES/PETROBRÁS

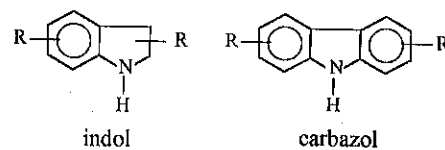
<sup>3</sup> - ENG. QUÍMICO, D.Sc. - PROFESSOR TITULAR, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

TABELA 1 - Teor de nitrogênio em gasóleos de diversas origens:

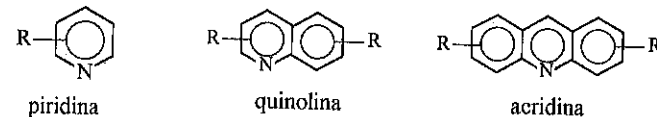
ORIGEM DO PETRÓLEO	NITROGÊNIO TOTAL NO GASÓLEO (ppm)	NITROGÊNIO BÁSICO NO GASÓLEO (ppm)
West Coast (USA)	3000	940
Wilmington (USA)	1600	600
Santa Maria Valley (USA)	1600	600
Cabiúnas (Brasil)	2700	1340
Albacora (Brasil)	2770	1390
Marlim (Brasil)	3310	1660

Scherzer e McArthur (3), em 1986, apresentaram as seguintes famílias de compostos nitrogenados:

A) Compostos nitrogenados neutros:

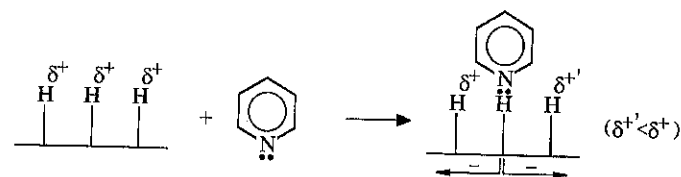


B) Compostos nitrogenados básicos:



Os diversos tipos de compostos nitrogenados apresentam diferentes capacidades de envenenamento, ou seja, nem todos os compostos nitrogenados são igualmente nocivos aos catalisadores de craqueamento. Fu e Schaffer (1), em seus estudos de craqueamento de gasóleo sobre catalisadores comerciais, afirmam que existe uma relação entre a basicidade da molécula nitrogenada e a atividade do catalisador, sendo as condições operacionais (temperatura de craqueamento, teor de zeólita no catalisador e concentração de nitrogenados na carga) fatores importantes relacionados com o envenenamento dos catalisadores.

Corma et alli (4), em 1987, propuseram que a desativação do catalisador se dá através do mecanismo:



A carga positiva do próton onde o composto nitrogenado está ancorada decresce fortemente, mas parte da densidade eletrônica da molécula básica é transmitida para o resto da rede, afetando a densidade dos demais prótons da superfície. Por este mecanismo, os sítios ácidos originais ( $\delta^+$ ) se transformam em sítios com menor acidez ( $\delta^{+'}$ ).

Eles estudaram três tipos de zeólitas (REY, beta e ZSM-5) no craqueamento de n-heptano dopado com piridina, quinolina, 2,6-dimetilpiridina (DMP) e 2,4,6-trimetilpiridina (TMP). Após a reação, os catalisadores foram analisados por infravermelho e os resultados mostraram que há a presença de compostos nitrogenados fortemente adsorvidos nas zeólitas, com quantidades similares para os três tipos. Os autores recomendam que ao se usar zeólitas USY em catalisadores comerciais, para uma carga contendo altas quantidades de nitrogenados, deve-se usar aditivos na matriz para preservar a atividade zeolítica, por serem essas zeólitas mais sensíveis ao envenenamento.

Torem e Rawet (2) chegaram às mesmas conclusões, sugerindo o uso de catalisadores com altos níveis de matriz ativa de elevada área, associada a um alto conteúdo de terras-raras.

Apesar da importância do tema, poucos estudos são relatados na literatura e, em muitos casos, sem que a caracterização adequada dos catalisadores tenha sido fornecida. Provavelmente, a informação acumulada é considerada confidencial com um grande interesse comercial.

O objetivo deste trabalho é correlacionar as propriedades da zeólita Y ultra-estável, calcinada a diferentes temperaturas, com sua resistência à desativação por compostos nitrogenados. A reação de craqueamento de n-heptano dopado com piridina foi escolhida como reação modelo.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS:

Partiu-se de uma zeólita  $\text{NH}_4\text{-Na-Y}$  com  $\sim 4,0 \%$ (p/p) de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Várias zeólitas ultra-estáveis foram obtidas através de calcinação em presença de vapor d'água por 90 minutos, a três temperaturas diferentes: 550 (USY550), 600 (USY600) e 650 °C (USY650).

Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raio X (determinação da cristalinidade - %Y), fluorescência de raio X (composição global), espectroscopia de absorção ao infravermelho (SAR de rede e razão de sítios ácidos Brønsted/Lewis - B/L) e adsorção de  $\text{N}_2$  (áreas meso e micro porosas e volume de microporos), conforme descrito por Leiras Gomes et alli em 1993 (5, 6).

As amostras preparadas foram submetidas a avaliação catalítica, em microreator diferencial, usando como reação modelo o craqueamento de n-heptano, em presença de piridina. A mistura n-C<sub>7</sub>/piridina era colocada em um saturador a 0 °C, nas proporções adequadas à obtenção da concentração desejada do composto nitrogenado na fase gasosa, e nitrogênio era borbulhado a uma vazão de 20 ml/min. Testes preliminares indicaram não haver variação perceptível de composição da carga ao longo da corrida.

O n-C<sub>7</sub> foi alimentado a uma vazão de  $1,3 \times 10^{-6}$  mol/min, com as seguintes concentrações de piridina na fase gasosa: 0, 0,8, 1,5 e 2,8 %(p/p). Os catalisadores (cerca de 0,1 g) foram usados com granulometria menor que 100 mesh e submetidos a uma etapa de ativação, que consistia em uma calcinação "in situ" a 500 °C (por 1 hora). A reação se processou a 400 °C e pressão atmosférica.

Os efluentes gasosos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás com criogenia, em linha, modelo CHROMPACK CP-9000 com detector de ionização de chamas (FID), acoplado a um microcomputador para a aquisição e tratamentos de dados pelo software MOSAIC. Os produtos foram separados por uma coluna capilar de 50m de METILSILICONE (OV-101) operando com uma programação de -40 a 150 °C.

A avaliação efetuada foi quanto à atividade e à seletividade iniciais (3 min de reação).

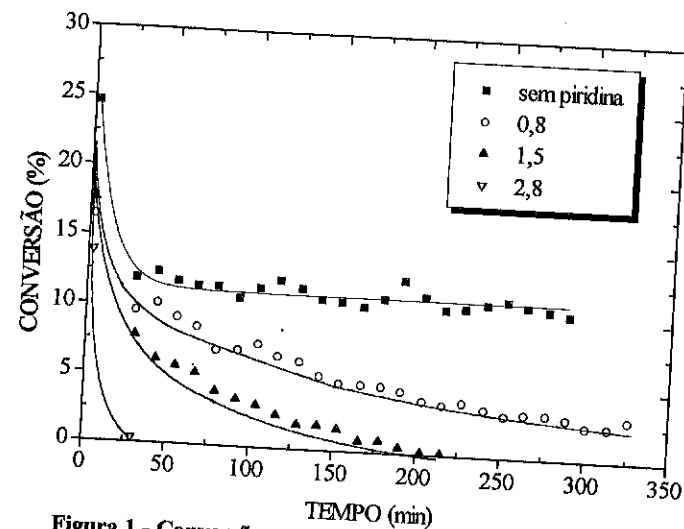
**3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

As características globais das amostras estudadas são apresentadas na tabela 2.

**TABELA 2 - Características globais das amostras**

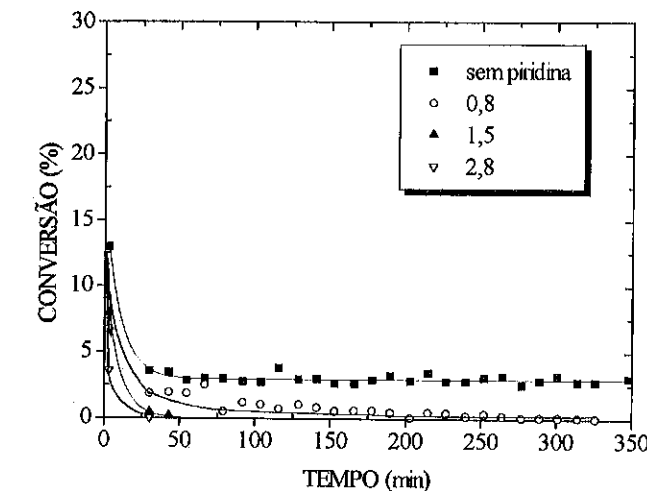
AMOSTRA	SAR (IV)	%Y	%ALER (p/p)	%Na <sub>2</sub> O (p/p)	B/L	ÁREA MESO (m <sup>2</sup> /g)	ÁREA MICRO (m <sup>2</sup> /g)	VOL. MICRO (ml/g)
USY550	8,6	105	7,8	3,9	1,8	37	651	0,31
USY600	9,5	105	9,4	3,6	1,5	38	659	0,32
USY650	10,7	107	10,8	3,6	1,0	39	664	0,32

Os resultados da tabela mostram que o aumento da temperatura de calcinação gerou maior quantidade de alumina extra-rede (ALER), porém sem alteração da cristalinidade (% Y). O aumento da quantidade de ALER leva a um decréscimo da razão dos sítios Brønsted/Lewis (B/L), comprovando que a ALER é responsável por uma acidez de Lewis (receptor de par de elétrons).

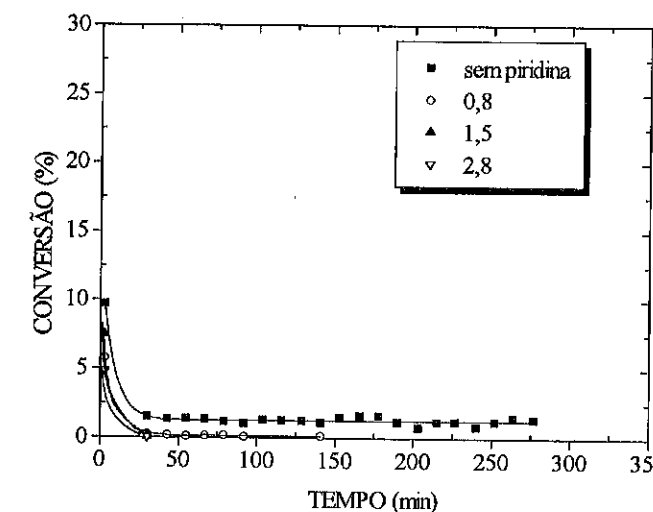


**Figura 1 - Conversão no craqueamento de n-C7 com teores variáveis de piridina (% p/p) para a amostra USY550**

A figura 1 mostra a variação da conversão do n-heptano para a amostra USY550 em função do tempo, com o aumento do teor de piridina na carga. Pode-se observar que, quando não há presença de piridina, a conversão torna-se constante a partir de 30' de reação. Já com o aumento do teor de piridina, essa conversão sofre uma queda bastante acentuada, não entrando em equilíbrio, confirmando que a adsorção se dá de forma contínua sobre os sítios ácidos responsáveis pelo craqueamento.



**Figura 2 - Conversão no craqueamento de n-C7 com teores variáveis de piridina (% p/p) para a amostra USY600**



**Figura 3 - Conversão do craqueamento de n-C7 com teores variáveis de piridina (% p/p) para a amostra USY650**



As amostras USY600 e USY650 apresentaram comportamentos qualitativamente semelhantes ao da amostra USY550 (Figuras 2 e 3, respectivamente).

Dessas figuras observa-se que a atividade inicial decresce com o aumento da temperatura de calcinação da zeólita, refletindo a redução da densidade de sítios ácidos. Igualmente, diminui a atividade de equilíbrio em ausência de piridina e o tempo para perda total de atividade da zeólita quando em contato com o veneno.

A figura 4 mostra que o aumento do teor de piridina levou a um acréscimo da razão  $(C_3+C_4)/(C_2+C_5)$ , pois a piridina adsorve preferencialmente nos sítios mais fortes, diminuindo o craqueamento na extremidade da cadeia. Embora, rigorosamente, todos os pontos dessa figura não correspondam à mesma conversão, observa-se que, para a zeólita USY550 isto apenas não ocorre para a carga sem piridina, estando os demais pontos a conversões na faixa 14 a 17%. Por outro lado, para as outras duas zeólitas, o reator pode ser considerado diferencial e a seletividade calculada corresponde à razão entre as taxas de produção dos compostos considerados. Como a amostra que apresentou a maior razão  $(C_3+C_4)/(C_2+C_5)$  foi a USY550, pode-se concluir que quanto mais sítios ácidos de Brønsted menor a importância relativa do craqueamento na extremidade da cadeia, conforme observações anteriores de Corma et alii (7).

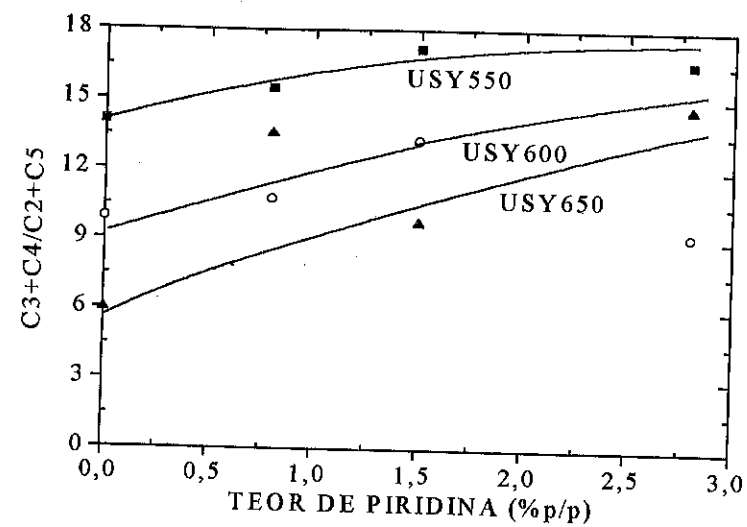


Figura 4 - Seletividade inicial  $(C_3+C_4)/(C_2+C_5)$  em função da variação do teor de piridina na carga

Em relação à razão olefinas/parafinas, o teor de piridina não causou modificações sensíveis (figura 5). Nessa mesma figura, observa-se que a razão olefinas/parafinas aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Este comportamento pode ser associado à redução das reações de transferência de hidrogênio com a diminuição da densidade de sítios ácidos (9).

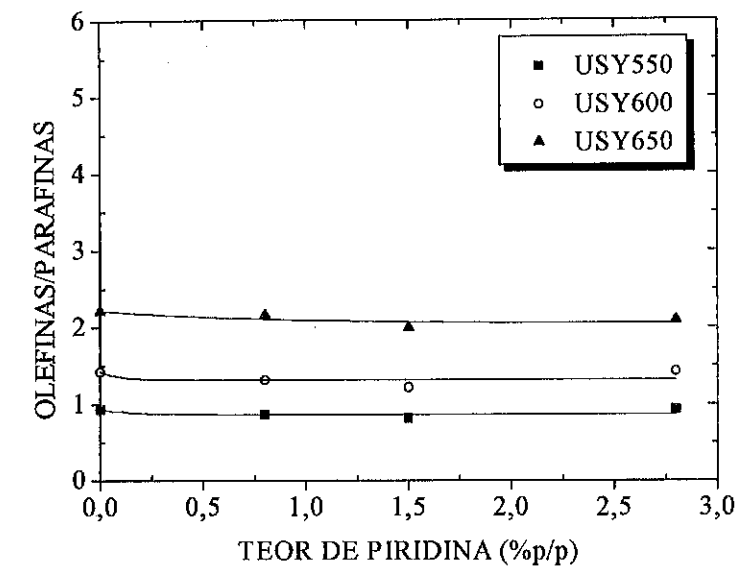


Figura 5 - Seletividade inicial olefinas/parafinas em função da variação do teor de piridina na carga

#### 4 - CONCLUSÕES:

Pelos resultados expostos pode-se concluir que:

- O aumento da temperatura de calcinação das zeólitas leva a uma menor atividade inicial.
- O aumento do teor de piridina leva a uma queda drástica da conversão de n-heptano, sem atingir o equilíbrio.
- O aumento do teor de piridina leva a um aumento da razão  $(C_3+C_4)/(C_2+C_5)$ . O mesmo comportamento foi observado para as zeólitas tratadas a temperaturas mais elevadas.
- Zeólitas com maior quantidade de ALER apresentaram uma maior razão olefinas/parafinas, enquanto não houve variação desta razão para diferentes teores de piridina.

#### 5 - AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a Fábrica Carioca de Catalisadores SA e ao CENPES/PETROBRÁS pelo apoio dado à execução deste trabalho.

#### 6 - BIBLIOGRAFIA:

- 1 - C.M.Fu e A.M.Schaffer, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 24, 68-75, 1985.
- 2 - M.A.Torem e R.Rawet, 6<sup>o</sup>Sem.Bras.Cat., ATT-11, Salvador, 1991.
- 3 - J.Scherzer e D.P.McArthur, Oil & Gas Journal, 27, 76-82, 1986.
- 4 - A.Corma et alli, Ind.Eng.Chem.Res., 26, 882-886, 1987.
- 5 - A.C.Leiras Gomes et alli, 7<sup>o</sup>Sem.Bras.Cat., 128-137, Gramado, 1993.
- 6 - A.C.Leiras Gomes et alli, 7<sup>o</sup>Sem.Bras.Cat., 138-147, Gramado, 1993.
- 7 - A.Corma et alli, 10<sup>o</sup>Simp.Ib.Cat., 2, 647-655, México, 1986.
- 8 - G.W.Young, J.Phys.Chem., 90, 4894-4900, 1986.
- 9 - J.Abbot, Ap.Cat., 47, 33-44, 1989.

#### 8<sup>o</sup> SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

#### CONDENSAÇÃO ALDÓLICA DA ACETONA SOBRE ZEÓLITAS DO TIPO FAUJASITA CONTENDO Cs<sub>2</sub>O

- Marta Antunes Pereira Langone<sup>1</sup>
- Cláudia de Oliveira Veloso<sup>2</sup>
- José Luiz Fontes Monteiro<sup>3</sup>

#### RESUMO

A reação de condensação aldólica da acetona foi estudada sobre zeólitas do tipo faujasita com diferentes razões sílica/alumina (X e Y), na forma sódica, trocadas com o cátion céσιο e impregnadas com óxido de céσιο. A impregnação do óxido de céσιο nas zeólitas causou a redução da superfície específica e do volume de microporos dos materiais. As zeólitas preparadas apresentaram uma basicidade maior, favorecendo a formação da isoforona e diminuindo a seletividade a isobuteno e o poder hidrogenante das zeólitas trocadas ionicamente.

#### ABSTRACT

The aldol condensation of acetone was studied over faujasite zeolites with different silica/alumina ratios (X and Y), in both sodium form and exchanged with cesium and also impregnated with cesium oxide. The pore volume and surface area of the zeolites impregnated with cesium oxide were smaller than that of the exchanged ones. The modified zeolites had higher basicity due to the new sites present. The increase in basicity has favoured the isophorone formation and has decreased both the selectivity to isobutene and the ability for hydrogenation of the exchanged zeolite.

#### 1. INTRODUÇÃO

O emprego das zeólitas como catalisadores ácidos tem sido muito estudado nos últimos anos, porém uma série de importantes reações catalisadas por bases têm estimulado o estudo das propriedades básicas das zeólitas [1,2].

A basicidade das zeólitas pode ser alterada através de modificações na composição química do material, como, por exemplo, pela modificação da razão sílica/alumina (SAR) ou pela troca dos cátions de compensação da estrutura [2,3]. A basicidade das zeólitas aumenta com o decréscimo da SAR (X<Y) e da eletronegatividade do cátion de compensação.

No entanto, este tipo de zeólita apresenta basicidade relativamente baixa, pois seus sítios básicos são os átomos de oxigênio da estrutura, cujas ligações de caráter covalente geram sítios básicos fracos [4,5].

<sup>1</sup> Química, Professora, ETFQ-RJ

<sup>2</sup> Engenheira Química, aluna de D.Sc., NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Professor Titular, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

Recentemente, zeólitas com propriedades básicas fortes têm sido preparadas por outras modificações que não uma simples troca iônica. O interesse na síntese de compostos intrazeolíticos que sirvam como centros ativos para catálise básica tem crescido [6-8]. A impregnação de óxido de cézio em zeólitas trocadas tem sido utilizada para aumentar a força dos sítios básicos [6,7].

MARTENS e colaboradores [8] sugeriram que os ânions de oxigênio da estrutura na vizinhança de aglomerados neutros intracristalinos de sódio introduzidos pela decomposição térmica da azida de sódio atuam como sítios cataliticamente ativos. HATHAWAY e DAVIS [6,7] reportaram que a decomposição do acetato de cézio oculto em zeólitas X e Y trocadas com cézio resulta na geração de sítios básicos de óxido de cézio muito ativos. A atividade dos catalisadores assim preparados é muito maior do que a dos trocados com cátions alcalinos perante reações catalisadas por bases como a desidrogenação do isopropanol e a alquilação do tolueno com metanol.

A condensação aldólica é uma reação característica de aldeídos e cetonas que pode ser catalisada por ácidos ou bases, formando  $\beta$ -hidroxialdeídos e  $\beta$ -hidroxicetonas. Estes são facilmente desidratados formando um aldeído ou uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturados.

A condensação aldólica da acetona sobre sólidos básicos [9,10] forma, primeiramente, o diacetona álcool, que desidrata formando o óxido de mesitila. Trimeros são formados através da reação de condensação aldólica da acetona com o óxido de mesitila. Através de reações 1,6-aldólicas e 1,6- de Michael internas, os trimeros formam a isoforona e o mesitileno (1,3,5-trimetil benzeno). Quando são utilizados catalisadores ácidos para a aldolização da acetona [11] ocorre a formação do diacetona álcool, que se decompõe em isobuteno e ácido acético, e também são obtidos compostos aromáticos e alifáticos, oriundos da oligomerização do isobuteno.

Neste trabalho foi estudada a reação de condensação aldólica da acetona sobre zeólitas do tipo faujasita com diferentes razões sílica/alumina (X e Y), na forma sódica, trocadas com o cátion cézio e impregnadas com óxido de cézio. Este estudo avaliou a influência da impregnação intracristalina de compostos derivados de metais alcalinos na basicidade das zeólitas, em complementação aos estudos já realizados nesta área [12,13].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

As zeólitas X e Y originais estavam sob a forma sódica e foram trocadas com soluções de cloreto do cátion alcalino, de acordo com o procedimento descrito na ref. [12].

As zeólitas trocadas foram impregnadas com acetato de cézio utilizando-se dois métodos diferentes. No primeiro método, uma suspensão contendo zeólita, acetato de cézio e água era agitada durante 4 h a temperatura ambiente. Em seguida, foi feita uma secagem a 80°C sob vácuo (rotavapor) e o material obtido

foi mantido por uma noite a 100-120°C. As suspensões foram preparadas de forma que sua concentração de sólidos fosse igual a 15%. Já a quantidade de acetato de cézio utilizada foi calculada de forma que fossem preparados catalisadores com quantidades pré-determinadas de cézio por cela unitária. No segundo método foi preparada uma suspensão da zeólita em uma solução de acetato de cézio 2N. Esta foi agitada durante 5 h a temperatura ambiente. A suspensão apresentava uma razão zeólita/volume de solução de 1g/30 ml. Após a impregnação, a suspensão foi filtrada sem que se efetuasse nenhum processo de lavagem da zeólita. Em seguida, a zeólita foi seca por uma noite a 100-120°C.

Após a impregnação com acetato de cézio, as zeólitas foram submetidas a uma calcinação a uma taxa de 5°C/min, sob uma corrente de ar de 40 ml/min. A temperatura final foi atingida em etapas, isto é, primeiramente a zeólita foi mantida por 30 minutos a 250°C e, em seguida, permaneceu por 5h a 500°C ou 400°C (para zeólita do tipo Y e X, respectivamente).

As zeólitas originais e preparadas foram analisadas por adsorção de nitrogênio e por espectroscopia de emissão para a avaliação dos teores dos cátions presentes. As zeólitas impregnadas com acetato foram submetidas a análises térmicas do tipo termo-diferencial (ATD) e termo-gravimétrica (ATG) em atmosfera de oxigênio a uma taxa de aquecimento de 20°C/min até 600°C.

A reação de condensação aldólica da acetona foi realizada de acordo com procedimento descrito na ref. [12], utilizando-se as seguintes condições: temperatura do saturador: 8°C; razão molar H<sub>2</sub>/acetona: 6,2; temperatura do reator: 290°C. Os produtos de reação eram analisados em linha por cromatografia gasosa, usando detector de ionização de chama.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Análise Química

As zeólitas originais apresentavam os seguintes valores para a razão sílica/alumina (SAR): 4,87 para NaY e 2,45 para NaX.

Os teores dos cátions presentes nas zeólitas utilizadas foram determinados por espectroscopia de emissão e são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Teores de cátions nas zeólitas.

catalisador	Na <sub>2</sub> O (%)	Cs <sub>2</sub> O (%)
NaY	13,6	—
CsY	4,4	27,0
NaX	19,9	—
CsX	7,1	34,0

Como os teores de óxido de céσιο impregnados foram muito baixos, os valores obtidos para esta percentagem apresentariam pequenas variações, optando-se, então, pelo cálculo do teor impregnado através da análise termo-gravimétrica.

### 3.2. Análises Térmicas

Os termogramas obtidos através da análise termo-diferencial das zeólitas impregnadas com acetato de céσιο apresentaram, independentemente do tipo da zeólita ou do teor impregnado, um pico endotérmico característico da perda de água adsorvida e um pico exotérmico estreito que indica a decomposição do acetato de céσιο a óxido de céσιο.

Através da análise termo-gravimétrica pode-se quantificar a perda de massa que ocorre durante o processo térmico, e então calcular a quantidade de céσιο impregnado por cela unitária. Os resultados obtidos através das análises térmicas são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 : Resultados das análises térmicas.

catalisador <sup>b</sup>	T de decomposição (°C)	R <sup>a</sup>
CsY/CsAcO (3R)	430	3,34
CsX/CsAcO (3R)	406	3,76
CsX/CsAcO (2R)	430	2,36
CsX/CsAcO (4F)	416	4,72

<sup>a</sup>R : razão molar céσιο/cela unitária.

<sup>b</sup>R : primeiro método de preparo.

F : segundo método de preparo.

Os resultados da temperatura de decomposição do acetato de céσιο não apresentaram uma tendência clara, não permitindo estabelecer uma relação entre o mecanismo de decomposição e o tipo de suporte ou o teor de céσιο impregnado.

Os resultados da razão R mostram que foram preparadas zeólitas com teores crescentes de óxido de céσιο.

### 3.3 Análise Textural

A Tabela 3 apresenta alguns dos resultados obtidos na análise textural por adsorção de nitrogênio de todas as zeólitas utilizadas neste trabalho.

O decréscimo do volume de microporos e da superfície específica acarretado pela troca iônica dos cátions sódio pelos cátions céσιο, já foi relatado na literatura [6,12] e está relacionado com o grande volume do cátion céσιο.

A presença do óxido de céσιο impregnado nas zeólitas provoca o bloqueio dos microporos. Como se observa na Tabela 3, este bloqueio é proporcional à quantidade de óxido de céσιο que é impregnada.

TABELA 3 : Resultados da análise de adsorção de nitrogênio.

catalisador	volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	área BET (m <sup>2</sup> /g)
NaY	0,34	759
CsY	0,26	572
CsY/Cs <sub>2</sub> O (3)	0,19	433
NaX	0,32	701
CsX	0,21	464
CsX/Cs <sub>2</sub> O (2)	0,16	354
CsX/Cs <sub>2</sub> O (3)	0,19	429
CsX/Cs <sub>2</sub> O (4)	0,09	193

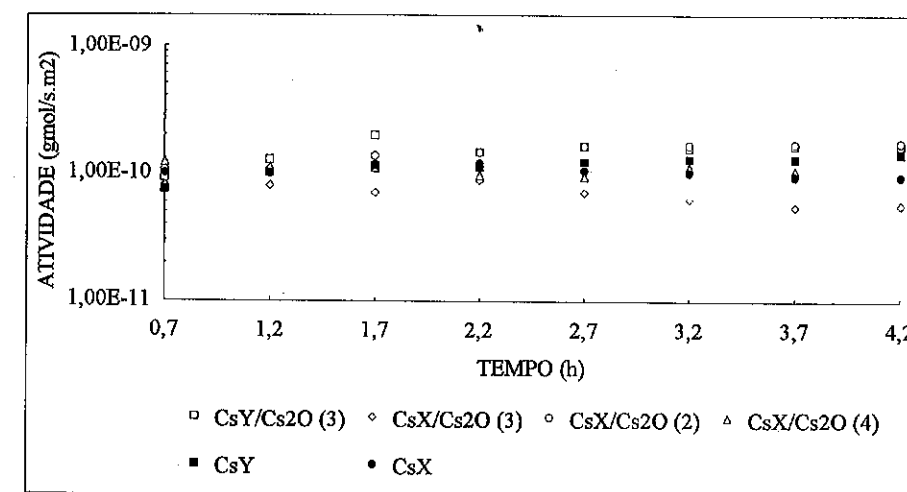
O brusco bloqueio dos poros da zeólita CsX/Cs<sub>2</sub>O (4) pode ter sido influenciado pelo método de preparação utilizado, porém tal fato não pôde ser confirmado.

### 3.4. Avaliação Catalítica

O desempenho catalítico das zeólitas preparadas perante a reação de condensação aldólica da acetona foi avaliado. As atividades foram calculadas em relação à área BET da zeólita pois esta sofre variação com a impregnação do óxido de céσιο. A determinação das atividades foi feita a conversões diferenciais através do ajuste da velocidade espacial. As seletividades foram comparadas a isoconversão.

Os resultados de atividade obtidos são apresentados no Gráfico 1.

GRÁFICO 1 : Evolução das atividades das zeólitas com o tempo de reação.



As atividades ao longo do tempo permanecem praticamente estáveis. Não se observam mudanças na atividade devido à introdução do óxido de céσιο nem ao aumento do teor deste nas zeólitas. De uma

maneira geral, tanto as zeólitas trocadas ionicamente quanto aquelas impregnadas apresentaram comportamentos similares em relação à atividade.

A condensação aldólica pode ser catalisada por ácidos ou por bases formando produtos na seqüência : acetona - diacetona álcool - óxido de mesitila - isoforona - mesitileno. Um esquema das principais reações que ocorrem na aldolização da acetona é apresentado na Figura 1, sendo a reação mais complexa que o apresentado.

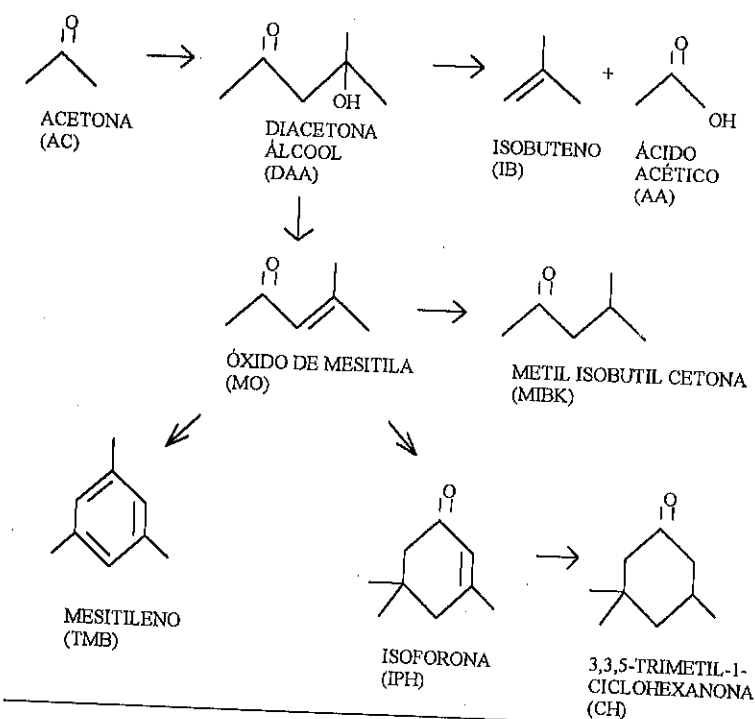


FIGURA 1 : Esquema reacional da condensação aldólica da acetona.

Os resultados de seletividade obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 : Resultados de seletividade.

catalisador	SELETIVIDADE (%)						
	IB	MIBK	MO	TMB	CH	IPH	IPH/MO
CsY	62	12	19	7	—	—	—
CsY/Cs <sub>2</sub> O(3)	6,7	—	11,5	—	5,8	75,9	6,6
CsX	26	30	32	12	—	—	—
CsX/Cs <sub>2</sub> O(2)	7,0	—	14,4	—	14,6	63,9	4,4
CsX/Cs <sub>2</sub> O(3)	14,2	2,0	13,1	3	11,8	55,9	4,3
CsX/Cs <sub>2</sub> O(4)	6,8	—	6,0	—	—	87,2	14,5

A análise dos resultados de seletividade obtidos deve relacionar o esquema reacional proposto na literatura e a função dos sítios ácidos/básicos no direcionamento das rotas reacionais.

A identificação da função de cada tipo de sítio nas rotas reacionais é muito importante. Os sítios ácidos favorecem a formação de isobuteno. Este é formado pelo craqueamento do diacetona álcool, formando também o ácido acético que usualmente não é detectado nos produtos de reação, pois se decompõe em metano e dióxido de carbono. Já a presença de sítios básicos favorece a formação do óxido de mesitila que pode ser hidrogenado a metil isobutil cetona ou convertido em isoforona ou em mesitileno. A formação da isoforona a partir da condensação do óxido de mesitila com a acetona necessita de sítios básicos fortes pois uma das etapas de sua formação é uma adição de Michael, que requer sítios básicos mais fortes.

Através dos resultados da Tabela 4 pode-se observar que a impregnação do Cs<sub>2</sub>O favorece grandemente a formação da isoforona, constatando que os sítios básicos presentes nestes materiais são mais fortes que aqueles que se encontram nas zeólitas trocadas, sendo capazes de catalisar as etapas de adição de Michael. Observa-se também a hidrogenação da isoforona a 3,3,5-trimetil-1-ciclohexanona. Já a formação de isobuteno, a hidrogenação do óxido de mesitila e a formação do mesitileno diminuíram. Aparentemente o poder hidrogenante diminui com o aumento da quantidade de céσιο impregnada.

A comparação das zeólitas CsX e CsY impregnadas com o mesmo teor de céσιο mostra que a formação da isoforona é favorecida sobre a zeólita do tipo Y, sendo observadas razões IPH/MO de 6,6 e 4,3, para as zeólitas do tipo Y e X, respectivamente. Nota-se também que o poder hidrogenante da zeólita CsY/Cs<sub>2</sub>O (3) é menor que o da zeólita CsX/Cs<sub>2</sub>O (3).

A zeólita com maior teor de óxido de céσιο impregnado apresentou um grande favorecimento a formação da isoforona (IPH/MO = 14,5) perdendo por completo o poder hidrogenante. Estes resultados sugerem que o poder hidrogenante das zeólitas estudadas está relacionado com os sítios catiônicos, que no caso da zeólita CsX/Cs<sub>2</sub>O (4) não estão acessíveis devido ao bloqueio dos poros.

#### 4. CONCLUSÃO

A impregnação do óxido de céσιο em zeólitas trocadas com céσιο proporcionou catalisadores com propriedades básicas particulares. A superfície específica e o volume de microporos diminuíram com o aumento do teor de óxido de céσιο impregnado.

A introdução do óxido de céσιο favoreceu a formação da isoforona, diminuindo a seletividade a isobuteno e o poder hidrogenante das zeólitas trocadas ionicamente. Este comportamento evidencia um aumento na força dos sítios básicos presentes nas zeólitas preparadas.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. ONO, Y., in "Catalysis by Zeolites" (B. Imelik et al. eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 5 (1980), 19.
2. BARTHOMEUF, D., *J. Phys. Chem.*, 88 (1984), 42.
3. BARTHOMEUF, D., COUDURIER, G. e VEDRINE, J., *Mater. Chem. Phys.*, 18 (1988), 553.
4. MORTIER, W., *J. Catal.*, 55 (1978), 138.
5. OKAMOTO, Y., OGAWA, M., MAEZAWA, A. e IMANAKA, T., *J. Catal.*, 112 (1988), 427.
6. HATHAWAY, P. e DAVIS, M., *J. Catal.*, 116 (1989), 263.
7. HATHAWAY, P. e DAVIS, M., *J. Catal.*, 116 (1989), 279.
8. MARTENS, L., VERMEIREN, W., HUYBRECHTS, D., GROBET, P. e JACOBS, P., in "Proceedings 9<sup>th</sup> Congress on Catalysis, Calgary, 1988" (Phillips, M. e Trenan, M. eds), The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1 (1988), 420.
9. SALVAPATI, G., RAMANAMURTY, K. e JANARDANARAO, M., *J. Mol. Catal.*, 54 (1989), 9.
10. DABBAGH, H. e DAVIS, B., *J. Mol. Catal.*, 48 (1988), 117.
11. CEJKA, J., KULBEKOVA, L. e JIRU, P., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54 (1989), 2054.
12. VELOSO, C., MONTEIRO, J. e SOUZA-AGUIAR, E., *Anais 7<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise*, 1 (1993), 31.
13. VELOSO, C., MONTEIRO, J. e SOUZA-AGUIAR, E., in "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994" (J. Weitkamp et al. eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 84C (1994), 1913.

## EFEITO DO GÁS DILUENTE SOBRE A NATUREZA DO COQUE DEPOSITADO EM MORDENITAS NAS REAÇÕES DO O-XILENO

- Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>
- Ayr M. P. Bentes Jr.<sup>2</sup>
- Patrick Magnoux<sup>3</sup>
- Michel Guisnet<sup>3</sup>
- José Luiz F. Monteiro<sup>2</sup>

## RESUMO:

Foi avaliada a influência do gás diluente (N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>), a diferentes pressões, sobre a coqueificação de mordenitas nas reações do o-xileno. Os resultados obtidos indicaram que, mantidas constantes as demais condições reacionais, o gás diluente tem um efeito significativo sobre a formação e a composição do coque. Nas duas amostras estudadas, o coque formado em presença de H<sub>2</sub> era predominantemente constituído por moléculas solúveis em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, enquanto a presença do N<sub>2</sub> no meio reacional favoreceu a formação do coque insolúvel. Independentemente da natureza do gás diluente ou da pressão total de operação, as mesmas famílias de compostos foram identificadas na fração solúvel, sendo as principais aquelas com fórmula geral C<sub>n</sub>H<sub>2n-28</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n-22</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>2n-16</sub>. Na amostra mais desaluminizada, a influência do aumento da pressão total sobre a formação de coque pode ser observada tanto em presença do H<sub>2</sub> (redução na coqueificação) como do N<sub>2</sub> (aumento na coqueificação) e confirmou o efeito inibidor do H<sub>2</sub> na formação de coque. No caso da outra amostra, com maior densidade de sítios ácidos, a quantidade limite de coque foi rapidamente atingida em ambos os casos, mascarando o efeito das variáveis estudadas.

## ABSTRACT:

The influence of the carrier gas (H<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>), at different pressures, on coking over mordenites for the reaction of o-xylene was evaluated. The results obtained showed that, other conditions held constant, the carrier gas has a significant effect on the amount and composition of the coke formed. For the two samples used, coke formed in the presence of H<sub>2</sub> consisted mainly of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> soluble molecules, while under N<sub>2</sub> the formation of insoluble coke was favoured. Whatever the carrier gas or the total pressure, the same families of compounds were identified in the soluble fraction, the main ones being C<sub>n</sub>H<sub>2n-28</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n-22</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>2n-16</sub>. For the sample strongly dealuminated, the influence of pressure on coke build-up was noticed both under H<sub>2</sub> (coking decrease) and N<sub>2</sub> (coking increase), confirming the inhibition effect of H<sub>2</sub> on coke formation. For the sample with high density of acid sites, the limiting quantity of coke was rapidly attained, masking the effects of the studied variables.

## 1-INTRODUÇÃO

A desativação das zeólitas ácidas é causada principalmente pela retenção de compostos de carbono, poliaromáticos ou não, denominados coque, no interior dos poros ou na superfície externa de seus cristalitos. Tanto a taxa de formação de coque quanto a sua composição dependem de fatores importantes tais como a natureza do reagente, a acidez e a estrutura porosa da zeólita e as condições operacionais

<sup>1</sup> - INSTITUTO DE QUÍMICA - UERJ

<sup>2</sup> - NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

<sup>3</sup> - URA/CNRS 350 - Labo de Chimie VII - Université de Poitiers

(temperatura, pressão, gás inerte etc) [1-4]. Dentre estas, a temperatura tem sido a mais estudada. No caso da natureza do gás diluente, entretanto, são encontradas apenas algumas referências [5,6] relacionadas ao seu efeito sobre a taxa de desativação e de coqueificação, mas não sobre a sua influência na composição do coque.

O conhecimento da composição do coque depositado é de grande importância para que sejam estabelecidos os modos de sua formação, da desativação por ele ocasionada e da regeneração dos catalisadores zeolíticos.

Deste modo, dando continuidade aos estudos associados à linha de pesquisa voltada para o estudo sistemático da caracterização do coque responsável pela desativação de zeólitas [7,8], neste trabalho foram avaliados os efeitos da substituição do H<sub>2</sub> pelo N<sub>2</sub> como gás diluente, a pressões totais de operação iguais a 1 bar (pressão atmosférica) e 30 bar, sobre a composição do coque formado a partir do o-xileno a 350 °C sobre mordenitas desaluminizadas.

## 2-PARTE EXPERIMENTAL

Foram estudadas duas amostras de mordenitas, obtidas a partir de uma NH<sub>4</sub>-Mordenita (gerada de uma Na-Mordenita Zeolon 900 Na por troca iônica com NH<sub>4</sub>Cl) submetida a diferentes tratamentos, a saber: calcinação sob ar seco (HMZ-221) ou dois ciclos de tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida (HMZ-212). Estes tratamentos originaram amostras com diferentes características ácidas e texturais (Tabela-1), que influenciaram de modo significativo seu comportamento frente a coqueificação, como discutido em trabalhos anteriores [7,8]. A amostra HMZ-221 caracterizou-se por apresentar elevada densidade de sítios ácidos e microporos parcialmente obstruídos pela presença de alguma ALER (alumina extra-rede) e de material residual proveniente da síntese do precursor. Já a amostra HMZ-212, apresentava menor densidade de sítios ácidos e sistema mesoporoso incipiente, gerado pelos dois ciclos de "steaming" e lixiviação ácida. Maiores detalhes sobre a obtenção e caracterização destas amostras podem ser encontrados em [7,8].

Tabela-1 - Características Físico-Químicas das Amostras Estudadas

	SAR global	SAR rede	Acidez Total (μmolNH <sub>3</sub> /g)	Acidez Forte (μmolNH <sub>3</sub> /g)	S BET (m <sup>2</sup> /g)	V micro (cm <sup>3</sup> /g) (t-plot)	V meso (cm <sup>3</sup> /g) (BJH)
HMZ-221	10,9	13,2	819	456	441	0,18	0,031
HMZ-212	65,8	74,5	126	93	469	0,20	0,13

(SAR - relação molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Os testes catalíticos para geração das amostras coqueificadas foram realizados em reator de leito fixo, construído em aço inox, à temperatura de 350°C e às pressões atmosférica e de 30 bar, com razão molar gás diluente/o-xileno igual a 6. Os tempos reacionais avaliados foram iguais a 20 min., para a

amostra HMZ-221, e 30 min, para a HMZ-212. Nessas condições, as reações principais são a isomerização e a coqueificação, sendo o desproporcionamento pouco significativo.

A identificação da composição química do coque foi realizada segundo metodologia proposta e desenvolvida por MAGNOUX [1] e que se encontra descrita em [7], consistindo basicamente na dissolução da zeólita coqueificada em HF, seguida da extração do coque liberado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O extrato obtido, após remoção dos traços de HF, é analisado por cromatografia gasosa acoplada ou não à espectrometria de massas, por espectrometria de massas com introdução direta de amostra e por ressonância magnética nuclear do próton.

## 3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figuras 1 e 2 são comparadas as atividades de isomerização do o-xileno em presença de H<sub>2</sub> ou de N<sub>2</sub>, nas duas pressões estudadas, para as amostras HMZ-221 e HMZ-212, respectivamente. Os resultados obtidos por HENRIQUES [7] mostraram ser pouco significativos os efeitos da pressão total sobre as atividades iniciais de isomerização nas duas amostras estudadas. Uma vez que o mecanismo correntemente aceito para a isomerização não envolve a participação do H<sub>2</sub>, resultados semelhantes devem ser obtidos, independentemente do gás usado como diluente.

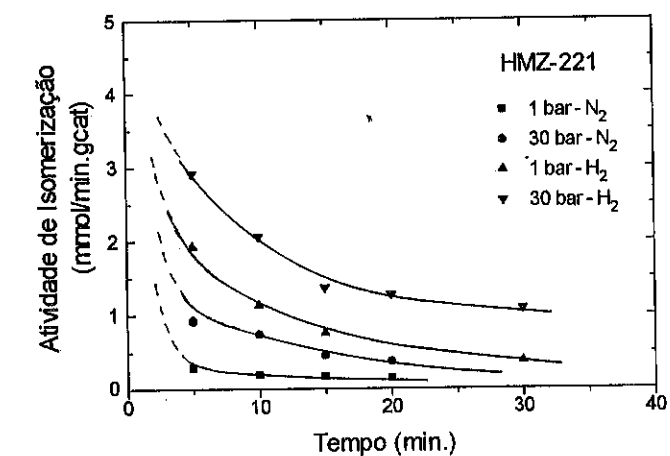


Figura-1 - Evolução das Atividades de Isomerização ao Longo da Reação (Amostra HMZ-221)

Sendo assim, para a amostra HMZ-221, as menores atividades observadas em presença do N<sub>2</sub> para tempos reacionais iguais ou superiores a 5 min. estariam associadas à desativação inicial mais acentuada apresentada por esta zeólita em presença deste diluente. Uma vez que a pressão parcial do reagente é a mesma nos dois casos e os teores de coque depositados são algo inferiores em presença do N<sub>2</sub> (Tabela-2) fica caracterizada a maior toxidez do coque formado neste caso. As maiores atividades observadas (t<sub>r</sub> > 5 min) para a pressão mais elevada, nos dois casos pode ser atribuída à maior pressão parcial do reagente.

Já para a amostra HMZ-212, as atividades de isomerização mostraram-se menos sensíveis à substituição do H<sub>2</sub> pelo N<sub>2</sub> como diluente, bem como ao aumento da pressão total. Para esta amostra as maiores atividades catalíticas e a maior resistência à desativação apresentada, quando comparada à amostra HMZ-221, seriam devidas à presença de sistema mesoporoso gerado pelos dois ciclos de desaluminização e lixiviação ácida. Este sistema mesoporoso garantiria uma redução na restrição do acesso dos reagentes aos sítios ativos por interligar os canais principais da zeólita, reduzindo sua suscetibilidade ao bloqueio pelo coque.

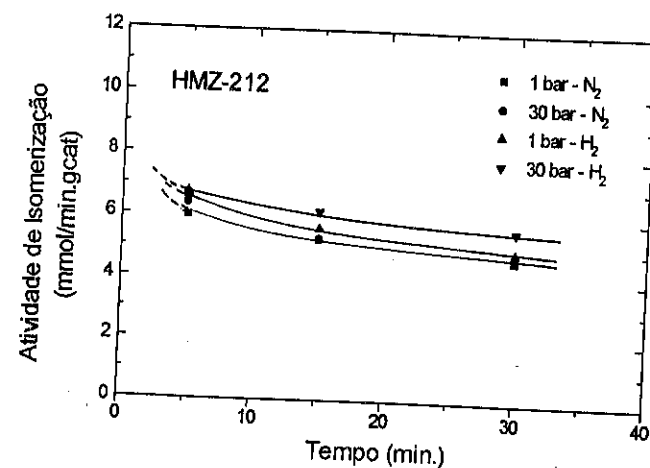


Figura-2 - Evolução das Atividades de Isomerização ao Longo da Reação (amostra HMZ-212)

Os resultados referentes aos teores de coque depositados nas amostras estudadas bem como os respectivos rendimentos de extração com diclorometano são apresentados na Tabela-2.

Para a amostra HMZ-221, as tendências de evolução na formação de coque com o aumento da pressão total da reação não ficaram claras pois, como observado por HENRIQUES [7], um tempo de reação igual a 20 min. já era suficiente para saturar a amostra com coque. Este comportamento decorre da acidez relativamente elevada desta amostra, associada ao bloqueio parcial de seus poros, o que acarreta elevadas taxas de desativação e de formação de coque. Observa-se, no entanto, que, em presença de N<sub>2</sub>, os teores totais de carbono são levemente inferiores aos obtidos em presença do H<sub>2</sub>. Este resultado pode ser esclarecido quando é avaliado o rendimento de extração e os teores de coque solúvel e insolúvel presentes. Observa-se que grande parte do coque formado em presença de H<sub>2</sub> é solúvel em diclorometano e que a situação se inverte no caso do coque formado em presença do N<sub>2</sub>, que é praticamente todo insolúvel.

Diferentes autores, trabalhando com reagentes e condições reacionais diversas [1,7,9], mostraram que o coque insolúvel origina-se a partir da evolução das moléculas de coque solúvel a moléculas maiores e mais aromáticas, evolução esta que é favorecida pelo aumento da temperatura e também pelo aumento do teor de coque total depositado (no caso de experimentos a temperatura constante).

Os resultados agora obtidos, indicam que também a substituição do H<sub>2</sub> pelo N<sub>2</sub> como gás inerte favorece a esta transformação de coque solúvel em insolúvel. Sendo assim tem-se que, em presença do H<sub>2</sub>, a etapa 2 do esquema reacional apresentado a seguir é desfavorecida.



Tabela-2 - Percentagens de Coque Depositadas e Rendimentos de Extração com Diclorometano (R).

Amostra	P <sub>TOTAL</sub> (bar)	Gás Inerte	% C <sub>total</sub>	R (%)	% C solúvel	% C insolúvel
HMZ-221	1	H <sub>2</sub>	2,1	95	2,0	0,1
		N <sub>2</sub>	1,7	10	0,2	1,5
	30	H <sub>2</sub>	2,3	75	1,9	0,6
		N <sub>2</sub>	1,9	10	0,2	1,7
HMZ-212	1	H <sub>2</sub>	2,5	90	2,2	0,3
		N <sub>2</sub>	2,0	70	1,4	0,6
	30	H <sub>2</sub>	2,0	100	2,0	0
		N <sub>2</sub>	5,1	45	2,3	2,8

O coque insolúvel seria, portanto, mais tóxico que o solúvel, ocasionando desativação mais rápida da zeólita e justificando assim as menores conversões observadas em presença do N<sub>2</sub>. Esta maior toxidez do coque insolúvel poderia estar associada ao fato deste ser formado por moléculas poliaromáticas mais volumosas que bloqueariam rapidamente os poros, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos e conseqüentemente a formação de mais coque (quantidade menor de coque produzindo maior desativação).

No caso da amostra mais desaluminizada, HMZ-212, uma evolução na formação de coque com o aumento da pressão total pode ser observada tanto em presença do H<sub>2</sub> (redução no teor de coque) como do N<sub>2</sub> (aumento no teor de coque). O efeito inibidor do H<sub>2</sub> sobre a formação de coque ficou caracterizado pelos valores medidos após 30 min de reação, os quais indicaram redução no teor de coque com o aumento da pressão. Neste caso, o aumento da pressão parcial do reagente (associado ao aumento da pressão total), que tenderia a favorecer a formação de coque, foi suplantado pelo aumento correspondente na pressão parcial de H<sub>2</sub>, tendo como resultado uma redução na taxa de deposição de coque. O efeito inibidor de H<sub>2</sub> sobre a coqueificação foi também reportado por GNEP [5] e por GNEP et alii [6], sendo atribuído à reação preferencial do H<sub>2</sub> com os precursores de coque retardando a sua formação. Em presença de N<sub>2</sub>, com o aumento da pressão total prevaleceu o efeito do aumento na pressão parcial do reagente, favorecendo a formação de coque. Observa-se ainda que o teor de coque depositado em presença do N<sub>2</sub> após 30 min de reação a 30 bar, só é alcançado em presença de H<sub>2</sub>, na mesma pressão, após 6 h de reação [7], reforçando o efeito inibidor da formação de coque desempenhado pelo H<sub>2</sub>.



Como observado com a amostra HMZ-221, em presença do  $H_2$ , o coque depositado sobre HMZ-212 é praticamente todo solúvel em diclorometano, mas em presença do  $N_2$  quantidades importantes de coque insolúvel são encontradas, embora sem atingir valores de rendimentos de extração tão baixos quanto na primeira amostra (HMZ-221). Pode ser visto na Figura-3 que tanto o teor de coque total depositado quanto a natureza do gás diluente, este último mais nítido para baixos teores de coque, afetam o rendimento de extração. Encontra-se assinalado ainda na figura um ponto correspondente a coque obtido em presença de  $H_2$  a 30 bar após 6h de reação (%C=5,2% e R=50%) [7], reforçando portanto a observação feita anteriormente de que o efeito do  $N_2$  seria o de acelerar a transformação do coque solúvel em insolúvel.

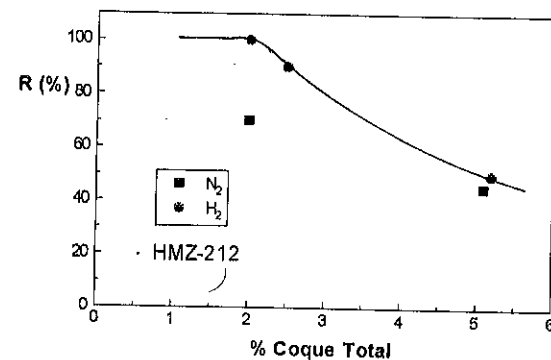


Figura-3 - Rendimentos de Extração com  $CH_2Cl_2$

#### Análise dos Extratos de Coque Solúvel por Cromatografia Gasosa, Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear

Dados os baixos teores de coque solúvel presentes sobre HMZ-221, a discussão neste item restringiu-se aos resultados obtidos com a amostra HMZ-212. Os resultados indicaram que a substituição do  $H_2$  pelo  $N_2$  aumentou significativamente os componentes do coque insolúveis em diclorometano, mas não exerceu influência sobre a composição química da fração solúvel nas duas pressões estudadas. Sendo assim, as mesmas famílias de compostos são encontradas em presença do  $H_2$  ou do  $N_2$ , e a sua distribuição é mostrada na Figura-4, para os experimentos a 30 bar. Resultados semelhantes foram observados à pressão atmosférica, o que indica que, independentemente do gás usado como diluente, a pressão total de operação não afetou a natureza nem a distribuição das famílias presentes no coque solúvel, embora tenha influenciado o teor de coque total depositado.

As famílias  $C_nH_{2n-28}$ ,  $C_nH_{2n-22}$  e  $C_nH_{2n-16}$  agrupam os principais componentes do coque, seguidas das famílias  $C_nH_{2n-18}$  e  $C_nH_{2n-32}$ . Na Tabela-3 são apresentadas suas fórmulas estruturais mais prováveis. Pode ser observado, ainda, uma leve redução das percentagens relativas das famílias mais "aromáticas" em presença do  $N_2$ , o que poderia estar associado à sua rápida transformação em coque insolúvel. Por outro lado, as maiores percentagens relativas das famílias mais "leves" estaria ligada ao fato destes compostos

ficarem bloqueados no interior dos poros (as entradas dos poros estariam obstruídas pelo coque insolúvel), o que impediria sua evolução até outras famílias, segundo esquema proposto por HENRIQUES [7].

Os extratos de coque solúvel foram também analisados por RMN do próton e a evolução da relação entre as frações de prótons alquilaromáticos ( $H_{AA}$ ) e aromáticos ( $H_{AR}$ ) em função da pressão de operação, em presença do  $H_2$  e do  $N_2$ , mostrou que o aumento da pressão e a substituição do  $H_2$  pelo  $N_2$  favorecem a aromatização do coque (transformação de  $H_{AA}$  em  $H_{AR}$ ), que estaria ligada à formação de coque insolúvel. Segundo MAGNOUX [1,9], neste tipo de coque estariam presentes moléculas poliaromáticas quase lineares formadas por anéis benzênicos condensados.

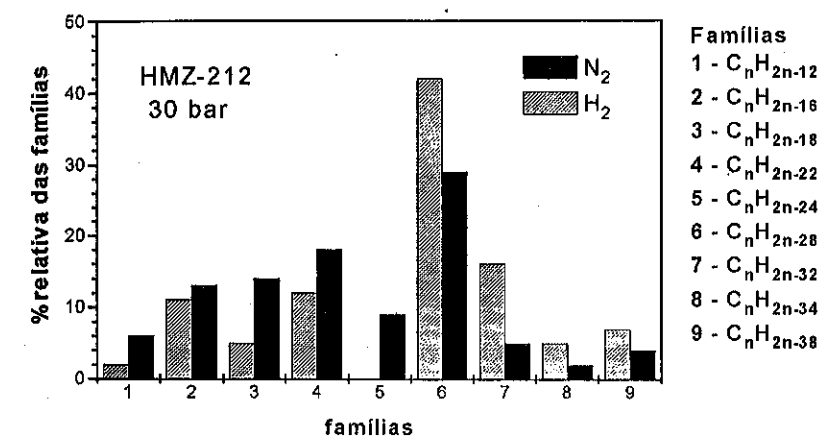


Figura-4 - Distribuição das Principais Famílias Presentes no Coque Solúvel

#### 4-CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram que, independentemente das características físico-químicas das amostras estudadas, a natureza do gás diluente ( $H_2$  ou  $N_2$ ) afetou a formação e a composição global do coque. Em presença do  $H_2$ , o coque era predominantemente constituído por moléculas solúveis em  $CH_2Cl_2$ , ao contrário do observado sob  $N_2$ , sugerindo que o  $H_2$  retardaria a transformação das moléculas de coque solúvel em insolúveis, mais tóxicas.

A natureza das famílias de compostos presentes na fração solúvel não foi afetada pela pressão total de operação e nem pelo gás diluente, embora em presença do  $N_2$  tenha sido observada redução nas quantidades relativas das famílias mais volumosas, o que foi atribuído à sua transformação em moléculas insolúveis.

O efeito inibidor do  $H_2$  sobre a formação de coque foi confirmado a partir dos experimentos a diferentes pressões sob  $N_2$  e sob  $H_2$ .

Tabela-3 - Fórmulas Estruturais Prováveis das Principais Famílias Presentes no Coque Solúvel

$C_nH_{2n-16}$	
$C_nH_{2n-18}$	 ou 
$C_nH_{2n-22}$	 ou 
$C_nH_{2n-28}$	 ou 
$C_nH_{2n-32}$	 ou 

#### 5-BIBLIOGRAFIA

- 1-MAGNOUX, P.; Thèse D.Sc.; Université de Poitiers, Poitiers, França, 1987.
- 2-GUISNET, M. e MAGNOUX, P.; Zeolite Microporous Solids, Synthesis, Structure and Reactivity; Derouane, E.G. et alii, eds, NATO ASI Series, 437-456, 1991.
- 3-GUISNET, M. e MAGNOUX, P.; Zeolite Microporous Solids, Synthesis, Structure and Reactivity; Derouane, E.G. et alii, eds, NATO ASI Series, 457-474, 1991.
- 4-GUISNET, M. e MAGNOUX, P.; Catalyst Deactivation 1994, Delmon B. e Froment, G.F., eds, 53-68, 1994.
- 5-GNEP, N.S.; Thèse D.Sc.; Université de Poitiers, Poitiers, França, 1982.
- 6-GNEP, N.S., MARTIN de ARMANDO, M.L., MARCILLY, C., HA, B.H. e GUISNET, M.; Catalyst Deactivation, Delmon B. e Froment, G.F., eds, 79-89, 1980.
- 7-HENRIQUES, C.A.; Tese D. Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1994.
- 8-HENRIQUES, C.A., BENTES JR., A. M. B., MAGNOUX, P., GUISNET, M. e MONTEIRO, J.L.F.; Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Vol. I, Gramado, RS, 200-208, 1993.
- 9-GUISNET, M. e MAGNOUX, P.; Applied Catalysis; 54, 1-27, 1989.

#### ANÁLISE DE PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CRISTALINIDADE DA ZEÓLITA Y NA OBTENÇÃO DA FORMA HY.

. Hélio F. Machado Jr<sup>1</sup>  
 . Marcelo S. Batista<sup>1</sup>  
 . Rogério J. A. L'Amour<sup>1</sup>  
 . Marcelo C. Durão<sup>1</sup>  
 . Stella R. R. da Costa<sup>1</sup>  
 . J. C. Netto Ferreira<sup>2</sup>

#### RESUMO

Neste trabalho procurou-se investigar a influência da temperatura de calcinação em zeólitas NaY e Y trocadas com soluções de sulfato, cloreto e acetato de amônio. As trocas realizadas em mesmo pH e com soluções destes sais mostraram que a cristalinidade das zeólitas trocadas com cloreto e sulfato são iguais, porém com capacidade de troca diferentes. Nas calcinações da NaY foi observada perda de cristalinidade à medida em que a temperatura aumentava, com o colapso total da estrutura a partir de 800°C.

#### ABSTRACT

The influence of calcination temperature on zeolites NaY and Y exchanged with ammonium sulphate, chloride or acetate was investigated. The exchange experiments performed at same pH by using the above salts on solution show that the crystallinity of the resulting zeolites is the same if one uses either chloride or sulphate. On NaY calcination a considerable loss of crystallinity was observed, which was dependent on temperature. Thus, at 800°C its structure totally collapsed.

#### 1) INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos que englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam como característica estrutural em comum um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais[1].

<sup>1</sup> Departamento de Tecnologia Química/IT/UFRRJ

<sup>2</sup> Departamento de Química Orgânica/ICE/UFRRJ

apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais [1].

A faujasita é uma zeólita de ocorrência natural escassa e as zeólitas X e Y são as suas formas isoestruturais, diferenciadas apenas pela relação Si/Al reticular. A zeólita X possui razão Si/Al na faixa entre 1,0 e 1,5 enquanto que a zeólita Y maior do que 1,5 [1-3].

A zeólita Y é geralmente sintetizada na forma sódica e não apresenta atividade catalítica. A forma protônica da zeólita Y (HY) é freqüentemente obtida por troca iônica com cátions  $\text{NH}_4^+$  e sua posterior decomposição térmica entre 300 e 400°C [4]. São vários os fatores que influenciam em um processo de troca iônica [2]: natureza, tamanho e carga do cátion, temperatura, concentração do cátion em solução, ânion associado ao cátion em solução, solvente e estrutura da zeólita a ser trocada.

A troca iônica completa da zeólita Y com cátion amônio não é atingida devido a limitações causadas por efeito estérico [2].

A estabilidade térmica está relacionada com a resistência ao colapso da rede cristalina sob altas temperaturas [4]. A presença de cátions metálicos, particularmente o sódio, influencia a estabilidade térmica da zeólita Y, diminuindo a temperatura de colapso da estrutura. As zeólitas com alto teor de alumínio possuem baixa resistência à degradação em meios ácidos. Esta limitação se deve à hidrólise das ligações Al-O em pH menor do que 4 [4]. Partindo-se destas informações procurou-se realizar trocas iônicas com pHs acima de 4.

Segundo HATHAWAY & DAVIS [5] calcinações realizadas com zeólitas em rampas de temperaturas de 2 e 20°C/min resultaram em cristalinidades diferentes. A partir destes dados, procurou-se investigar a influência da temperatura de calcinação em zeólitas NaY, como também do pH em zeólitas Y trocadas com diferentes ânions na obtenção da forma HY.

## 2) METODOLOGIA

Foram realizadas trocas iônicas utilizando cloreto, sulfato e acetato de amônio. Nas trocas com cloreto variou-se o pH de troca (4,0; 5,0 e 6,0) e nas trocas com acetato e sulfato escolheu-se o pH=6,0 para efeitos comparativos.

### Procedimento da troca iônica

Preparou-se uma suspensão de 25%p/p em água deionizada com a zeólita NaY. Esta suspensão foi homogeneizada e aquecida. Mediu-se o pH da suspensão e adicionou-se água deionizada. Quando a temperatura

alcançou 65°C, adicionou-se a solução de cloreto de amônio. Na temperatura de 65°C iniciou-se o controle de pH, utilizando uma solução de ácido clorídrico. Atingindo 70°C, a temperatura foi mantida, assim como o pH, utilizando gotas de solução diluída de hidróxido de amônio, durante 30 minutos. Após 30 minutos iniciou-se a filtração. A suspensão quente foi filtrada de uma só vez com vácuo controlado. Adicionou-se então um volume calculado de solução de cloreto de amônio e de água deionizada, ambos a 70°C [6].

As trocas com acetato e sulfato de amônio seguiram o mesmo procedimento. Três zeólitas de cristalinidades iniciais diferentes foram testadas, (NaY)a, (NaY)b e (NaY)c.

### Calcinação 1

As zeólitas [(NaY)a e (NaY)b] trocadas foram calcinadas diretamente a 300°C e 500°C durante 1 hora. Outra metodologia empregada foi a do aumento de temperatura gradativa a uma velocidade de 10 °C a cada 2 minutos partindo de 100°C até 600°C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos [5]. As calcinações foram realizadas sob atmosfera de  $\text{O}_2$ , à pressão atmosférica e com altura de leito de 1 cm.

### Calcinação 2

Sete amostras da zeólita (NaY)c foram calcinadas em temperaturas diferentes [150(A), 250(B), 350(C), 450(D), 600(E), 700(F) e 800(G)°C]. A calcinação foi efetuada à velocidade de 20°C a cada 2 minutos. O mesmo procedimento foi utilizado para uma amostra da (NaY)c trocada com acetato de amônio, onde a temperatura foi variada de 600 a 1100°C. As calcinações foram realizadas sob atmosfera de  $\text{O}_2$ , à pressão atmosférica e com altura de leito de 1 cm.

### Caracterização

A cristalinidade foi determinada por difração de raios X e a composição por Fluorescência de raios X.

O teor de cloreto e carbono residual nas zeólitas trocadas foi determinado por potenciometria.

### 3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos realizados com NaY trocada com cloreto de amônio (tabela I) em diferentes pHs, mostraram que o aumento de pH ocasiona a diminuição da cristalinidade.

TABELA I - (NaY)<sub>a</sub> TROCADA COM NH<sub>4</sub>Cl EM DIFERENTES pHs E CALCINADAS DIRETAMENTE A 300°C

pH	Cristalinidade	%Na <sub>2</sub> O
*	100	12,76
4,0	87	3,82
5,0	83	4,92
6,0	82	3,89

\*(NaY)<sub>a</sub> original não trocada

As trocas realizadas no mesmo pH e com diferentes ânions (tabela II) mostram que a cristalinidade das trocas com cloreto e sulfato são iguais, diferenciando na % de Na<sub>2</sub>O, ou seja, a troca com cloreto é mais eficiente do que a troca com sulfato devido ao impedimento estérico do grupamento sulfato. Na troca com acetato houve perda de cristalinidade nas calcinações realizadas a 300°C diretamente. Quanto à capacidade de troca iônica, as com acetato foram tão eficientes quanto as com cloreto.

TABELA II - (NaY)<sub>a</sub> TROCADA COM DIFERENTES ÂNIONS E CALCINADA DIRETAMENTE A 300°C

pH	Ânion	Cristalinidade	%Na <sub>2</sub> O
*	---	100	12,76
6,0	cloreto	82	3,89
6,0	acetato	67	3,86
6,0	sulfato	82	4,92

\*(NaY)<sub>a</sub> original não trocada

Em estudos de cristalinidade com calcinações realizadas sem programação de temperatura, observou-se que o aumento da temperatura de calcinação (tabela III) ocasiona a destruição da estrutura cristalina, ou seja, há perda de cristalinidade.

TABELA III - ESTUDO DA CRISTALINIDADE DE (NaY)<sub>a</sub> TROCADA EM pH=6,00 E CALCINADA DIRETAMENTE

Ânion	Temperatura Calc. (°C)	Cristalinidade
*	---	100
Cloreto	300	82
Acetato	300	67
Cloreto	500	52
Acetato	500	53

\*(NaY)<sub>a</sub> original não trocada

Para trocas realizadas em pHs diferentes e calcinações gradativas até 600°C (tabela IV) observou-se que em pHs menores, para um mesmo ânion, as trocas são mais eficientes em termos de cristalinidade e % de Na<sub>2</sub>O. Já com ânions diferentes, as trocas foram significativamente melhores quanto menor o ânion, para um mesmo pH, ou seja, cloreto>acetato>sulfato.

TABELA IV - NaY TROCADA COM DIFERENTES ÂNIONS E CALCINADAS GRADATIVAMENTE ATÉ 600 °C.

Ânion	pH de troca	Cristalinidade	%Na <sub>2</sub> O
Cloreto*	4,0	98	3,82
Sulfato*	6,0	85	5,04
Cloreto**	6,0	94	4,75
Acetato**	6,0	87	4,30

\* Provenientes da (NaY)<sub>a</sub> de cristalinidade = 100 e %Na<sub>2</sub>O=12,76

\*\* Provenientes da (NaY)<sub>b</sub> de cristalinidade = 100 e %Na<sub>2</sub>O=12,74 e representam a média entre as amostras trocadas.

De acordo com tabela V, os resíduos dos ânions nas zeólitas foram bem menores para as trocas realizadas com acetato. Cloreto em quantidade considerável fica retido na estrutura da Y, talvez associado com alumínio fora da rede ( $Al^{3+}$ ,  $AlO^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $[Al-O-Al]^{4+}$ ) [7].

TABELA V - TEOR DE CLORETO E CARBONO ANTES E DEPOIS DA CALCINAÇÃO PROGRAMADA

Teor	Troca c/ acetato	Troca c/ cloreto
Antes da calcinação	% p/p	% p/p
Cloreto	**<0,02	0,29
*Carbono	0,09 (8h) 0,06 (30h)	-
Depois da calcinação	% p/p	% p/p
Cloreto	-	0,20
Carbono	0,04	-

\* seca em estufa a 120 °C

\*\* Provenientes da água e do ácido utilizados na troca

Temperaturas de calcinação foram variadas para a forma original (sintética NaY) e para forma trocada com acetato de amônio (tabela VI e VII respectivamente), onde foi observado o colapso da rede cristalina sob altas temperaturas. Como pode ser comparado observando-se os resultados das tabelas VI e VII, a presença de sódio, particularmente, influencia a estabilidade térmica da zeólita Y, permitindo o colapso da estrutura a uma temperatura mais baixa.

TABELA VI - RESULTADOS DA CALCINAÇÃO 2 - (NaY)<sub>c</sub>, %Na<sub>2</sub>O = 12,75

Amostra	Temperatura (°C)	Cristalinidade
(NaY) <sub>c</sub>	----	100
A	150	100
B	250	97
C	350	95
D	450	93
E	600	88
F	700	83
G	800	colapsou (-2)

TABELA VII - RESULTADOS DA CALCINAÇÃO 2 - (NaY)<sub>c</sub> TROCADA COM ACETATO DE AMÔNIO (NH<sub>4</sub>NaY), %Na<sub>2</sub>O = 4,49

Amostra	Temperatura (°C)	Cristalinidade
(NaY) <sub>c</sub>	----	100
HY	600	100
HY	700	92
HY	800	88
HY	900	86
HY	1000	55
HY	1100	colapsou (-2)

#### 4) CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a cristalinidade diminui com o aumento do pH de troca. Com valores altos de pH a capacidade de troca iônica é maior pela diminuição da hidrólise do Al estrutural [8]. Além disso, nestes valores de pH o raio de hidratação dos cátions pode ser maior e, sua incorporação na rede poderia contribuir também para a queda da cristalinidade.

A influência do ânion na troca iônica não tem sido explorada pela literatura. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de sais de acetato levam a uma perda maior da cristalinidade. Este comportamento foi observado a pH constante e em condições de tratamento térmico diversas (calcinação). A possível explicação pode estar ligada a decomposição do ânion em CO<sub>2</sub> e água que propiciaria o efeito hidrotérmico em meio ácido, que é causador da hidrólise das ligações Al-O [4]. Este resultado é também ratificado pelo teor residual de carbono, demonstrando a decomposição quase total do ânion acetato quando comparado com o cloreto.

Finalmente, a troca iônica para a forma ácida aumenta a estabilidade térmica o que está de acordo com os resultados obtidos por McDANIEL e MAHER [4].

#### 5) AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fábrica Carioca de Catalisadores pelo apoio técnico e estrutural concedido.

## 6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GIANNETTO, G.P., Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Venezuela, EDIT. 169p. 1990.
- (2) BRECK, D.W., Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Uses. Malabar, Flórida, Robert E. Kriger Publishing Co., Reprint. 1974.
- (3) SZOSTAK, R., Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification. New York, van Nostrand Reinhold, 1st Edition. pp.3-7, 1989.
- (4) McDANIEL, C.V. e MAHER, P.K., Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites. Zeolite Chemistry and Catalysis, Rabo, J.A., Editor. American Chemical Society, Washington, D.C., p. 285-331, 1976.
- (5) HATHAWAY, P.E. e DAVIS, M.E. "Base Catalysis by Alkali-Modified Zeolites". Journal of Catalysis 116, 263-278 (1989)
- (6) SOBRINHO, E.V. Preparação e Caracterização da Zeólita com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminização em Série. Tese de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 1993.
- (7) SCHERZER, J. The Preparation and Characterization of Aluminum Deficient Zeolites. Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity, Whyte Jr., T.E. et al (Eds.), ACS Symp. Ser.248, p. 157-200, 1984.
- (8) RUPP, M.T.C. e SOUZA-AGUIAR, E.F. Troca Iônica em Zeólitas, 2o Cursos Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, Cardoso, D. et al (Eds), p. 397-409, 1995

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

## CATALISADORES ZEOLÍTICOS PARA A REAÇÃO DE SHIFT DE MONÓXIDO DE CARBONO

•Gustavo Freitas de Oliveira<sup>1</sup>  
 •Suzana Modesto de Oliveira<sup>2</sup>  
 •Márcio Nele de Souza<sup>3</sup>  
 •Heloysa Martins Carvalho Andrade<sup>4</sup>

## RESUMO

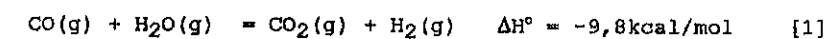
Catalisadores do tipo Cu e/ou Zn-ZSM5 foram preparados e caracterizados. Os padrões de atividades obtidos revelaram que catalisadores alternativos para a reação de "shift" do CO podem ser baseados no sistema Cu-zeólita.

## ABSTRACTS

Cu and/or Zn exchanged ZSM5 catalysts were prepared and characterized. The activity patterns of the samples revealed that Cu-zeolite may be used as alternative catalysts for the water gas shift reaction.

## 1. INTRODUÇÃO

A reação de deslocamento do CO com vapor d'água, é usada para aumentar a conversão de hidrogênio para o processo de síntese de amônia:



Devido à exotermicidade, a reação é conduzida, industrialmente, em duas etapas: a 350-500°C (HTS) e a 180-230°C (LTS). Os catalisadores mais usados para estas etapas são baseados, respectivamente em Fe-Cr e Cu-Zn-Al.

Zeólitas trocadas com diferentes metais de transição são catalisadores ativos para uma grande gama de reações industriais (1). Entretanto, poucos estudos são encontrados na literatura sobre seu uso nas reações de geração de hidrogênio e reações relacionadas (2-4).

A preparação e avaliação preliminar de catalisadores do tipo Cu(Zn)-ZSM-5 são estudadas neste trabalho.

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, Mestrando em Química, Instituto de Química, UFBA

<sup>2</sup> Química, Doutoranda em Química, Instituto de Química, UFBA

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Química, Escola Politécnica, UFBA

<sup>4</sup> Doutora em Química, Prof. Adjunto, Instituto de Química, UFBA

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A zeólita forma sódica da zeólita H-ZSM-5 (DEGUSSA), Na-ZSM-5 (Si/Al = 24), foi usada como material de partida para todas as sínteses. As amostras contendo Cu e/ou Zn foram preparadas por troca catiônica em uma única etapa. Tipicamente a zeólita era posta em contato com a solução dos nitratos de Cu e/ou Zn, sob agitação, durante 12-24h. Em seguida, o pH da suspensão era aumentado por adição de hidróxido de amônio diluído até atingir o valor 7,0. O sólido separado era seco à vácuo e calcinado sob fluxo de ar a 500°C.

Os catalisadores preparados foram testados em uma unidade de bancada contendo reator tubular de fluxo contínuo e cromatógrafo de gás em linha. Os testes foram realizados a 200-500 °C usando uma mistura reacional contendo 3% CO/N<sub>2</sub> e 47% de vapor, fornecendo uma razão vapor/gás, V/G, de 0,47 e velocidade espacial 4500h<sup>-1</sup>. Antes do teste, as amostras eram reduzidas *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Os difratogramas de Raio-X foram obtidos com um difratômetro Siemens D-5000, usando radiação Cu K<sub>α</sub>.

Os espectros de FTIR de CO quimissorvido sobre as amostras foram obtidos com um equipamento Bruker IF 388. Para obtenção dos espectros as amostras eram comprimidas em discos auto-suportados (10-12mg/cm<sup>2</sup>), e evacuadas (10mbar) a 500°C por 1h. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente, com resolução de 1cm<sup>-1</sup>, na região de 1400-2500cm<sup>-1</sup>, após a introdução de 30mbar de CO.

Os espectros XPS das amostras calcinadas foram obtidos com um espectrômetro SSI X probe (SSX - 100/206), usando radiação monocromatizada Al K<sub>α</sub>. Para a calibração espectral a energia de ligação do carbono C-(C,H) (284,8eV) foi usada como padrão interno.

Os termogramas de dessorção de O<sub>2</sub> foram obtidos usando 0,4g de amostra, em reator de quartzo. As amostras eram pré-tratadas em O<sub>2</sub> (40% O<sub>2</sub>/He) a 500°C por 1h. Após resfriamento até temperatura ambiente, sob O<sub>2</sub>, o reator era purgado com hélio. As medidas de termodessorção eram então feitas em hélio, com taxa de aquecimento de 5°C/min. O O<sub>2</sub> dessorvido era monitorado usando um espectrômetro de massas QMG 311 Balzers.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## A. Preparação

A tabela 1 mostra a composição das amostras estudadas.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE CATALISADOR

CATALISADOR	COMPOSIÇÃO	% PESO*		% TC*	
		Cu	Zn	Cu	Zn
A	(Cu) ZSM5	3,71	-	340	-
B	(Zn) ZSM5	-	1,55	-	143
C	(Cu, Zn) ZSM5	2,14	1,14	154	80

\*Composição total, determinada por ICP.

\*calculado considerando M/Al = 0,5

No catalisador preparado por troca catiônica simultânea com Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, observa-se um efeito de competição pelos sítios de troca na NaZSM5. Isto se reflete na distribuição dos cátions na superfície do catalisador, conforme evidenciado pelas medidas por XPS.

Devido a etapa de precipitação no método de preparação, foram obtidos catalisadores contendo diferentes fases depositadas na superfície. A identificação destas fases por DRX não foi efetiva devido aos baixos teores de Cu e/ou Zn na maioria das amostras. A técnica evidenciou que a cristalinidade e a estrutura não foram significativamente afetadas pelo método de preparação e foram mantidas mesmo após os testes catalíticos.

## B. Caracterização

A figura 1 mostra os espectros FT-IR obtidos para as amostras contendo Cu e/ou Zn.

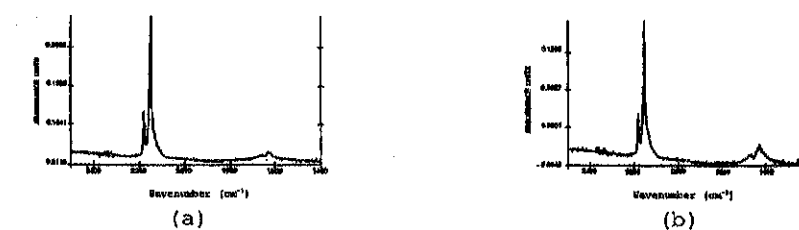


Fig. 1- Espectros de FTIR de CO quimissorvido em (a) Cu-ZSM5, (b) Cu,Zn-ZSM5.

A atribuição às principais bandas está na tabela 2 e estão de acordo com os dados obtidos por (5-7).

TABELA 2. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE FT-IR

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Amostra
2178-2200	CO adsorvido em $\text{Cu}^{2+}$ isolado	A, C
2148-2152	CO em sítios de $\text{Cu}^+$ isolado	A, C
1629-1672	CO/Si em ambiente redutor	A, B, C (B)
2110(ombro)	CO em sítios $\text{Cu}^+$ derivados da redução de $\text{CuO}$	A, C
2143	CO livre	B (7)
2333-2362	$\text{CO}_2$ livre	(12)

A amostra Zn-ZSM5 adsorve muito fracamente CO nas condições da análise e o espectro obtido, de baixa intensidade, apresenta várias bandas de interferência da própria zeolita.

Embora os espectros de FTIR tenham sido obtidos com as amostras calcinadas, conforme evidenciado na tabela 2, foram identificadas bandas atribuídas à espécie associadas à presença de  $\text{Cu}^+$ . Estes resultados podem ser explicados considerando-se (i) o pré-tratamento a alta temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) e alto vácuo ( $10^{-6}\text{mbar}$ ) pode contribuir para a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  presente na amostra como íon isolado, pequenos clusters ou óxido mássico (5) (ii) a própria interação  $\text{CO} - \text{Cu}^{2+}$  por si só pode ser redutora e (iii) à baixa concentração, o  $\text{Cu}^+$  é estabilizado no retículo da zeolita conforme demonstrado por EPR (5).

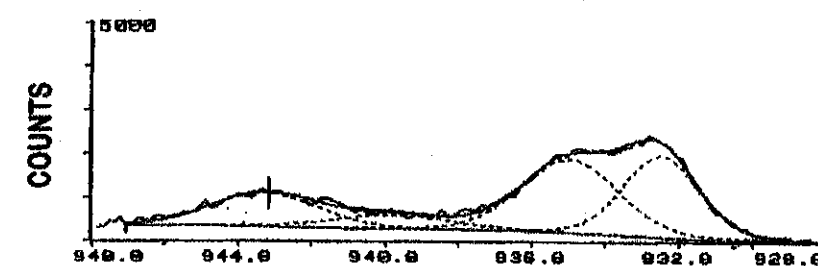
Nestas condições as diferentes fases contendo  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ) geradas durante a preparação, podem contribuir em diferentes graus para o espectro obtido e, correspondentemente, para a atividade catalítica.

As bandas de quimissorção do CO observadas na amostra B (Zn/ZSM5) foram de intensidade desprezível, tal que as bandas associadas à interação CO-zeolita dominaram o espectro obtido.

Os resultados obtidos por FTIR indicam que as atividades dos catalisadores analisados está relacionada unicamente aos sítios de cobre e que a interação  $\text{Cu}^+-\text{CO}$  é mais forte que a interação  $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}$ .

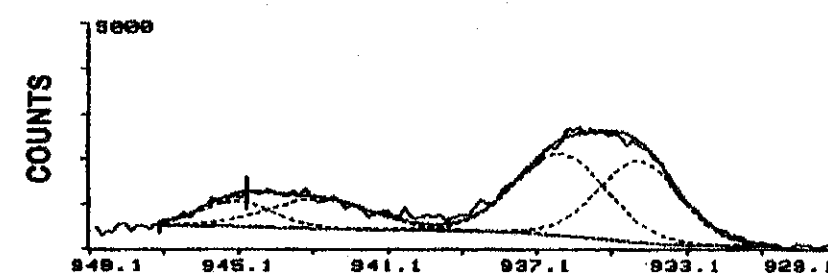
A figura 2 mostra os espectros XPS obtidos na região  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  para as amostras A e C.

Cat. A - Cu  $2p_3$



B. E. (eV)

Cat. C - Cu  $2p_3$



B. E. (eV)

Fig. 2. Espectros XPS para os catalisadores A (Cu-ZSM5) e C (Cu,Zn-ZSM5)

A análise destes espectros mostra um deslocamento para maiores valores de energia de ligação (BE) na amostra contendo Zn. Em ambos os casos, a presença dos satélites a aproximadamente 944eV indicam a presença de compostos de  $\text{Cu(II)}$ . No espectro da amostra A observa-se um segundo pico, resolvido como um ombro,  $\text{BE}=935,79\text{eV}$ , representativo do cobre no estado de oxidação (II). Nos óxidos livres  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a energia de ligação é respectivamente 933,8eV e 932,3eV (9). O deslocamento nos valores de BE observado para o cobre na zeolita em comparação aos óxidos livres são atribuídos à presença de íons metálicos isolados e pequenos clusters dos íons dispersos na matriz zeolítica.



TABELA 3. COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL X TOTAL

catalisador	at %Cu		Cu/Si		Cu/Zn		at %Zn		r (500°C) μmol/g.min
	S	B	S	B	S	B	S	B	
A	1.73	2.90	0.0574	0.0312	-	-	-	-	6,2
C	1.04	2.14	0.0344	0.0231	3.47	1.88	0.30	1.14	4,2

S = superfície B = bulk

Correlacionando os valores acima com os dados de atividade, observa-se que aparentemente a atividade catalítica está associada ao teor de Cu no retículo.

As amostras estudadas tem % TC maior que 100 e considerando que parte dos íons Cu(II) foram precipitados sobre a zeólita, na etapa final da preparação, o enriquecimento da superfície da amostra com cobre pode ser explicado. Nestas condições, pode-se mais uma vez inferir que a atividade dos catalisadores está associada principalmente aos íons cobre presentes como sítios isolados ou pequenos clusters na matriz zeolítica.

A figura 3 apresenta os termogramas de dessorção de O<sub>2</sub> obtidos.

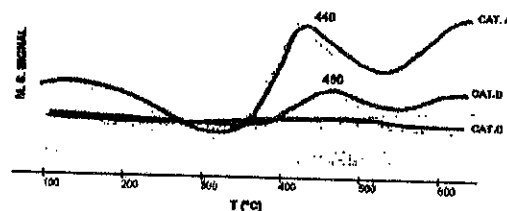


Fig. 3 - Termogramas de dessorção de O<sub>2</sub>.

A temperatura e a intensidade dos picos de dessorção correspondem à ordem de atividade obtida para os catalisadores na reação de shift: CuZSM5 > Cu,ZnZSM5 > ZnZSM5.

Em oposição aos resultados apresentados por Iwamoto (2), o catalisador ZnZSM5 tem atividade desprezível para a reação a 500°C. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por TPD de O<sub>2</sub> e quimissorção de CO. Em ambos os casos, a pouca habilidade do Zn<sup>2+</sup> para adsorver CO (11) e dessorver O<sub>2</sub> sugerem a baixa atividade deste catalisador para a reação de shift.

Assim, o papel de agente dispersador do Cu atribuído ao óxido de zinco nos catalisadores à base de óxidos mistos deixa de ser relevante

no sistema zeolítico. Neste caso, uma maior estabilização do cobre no retículo da zeólita pode ser considerada justificando a atividade deste catalisador (3-4% Cu) comparável à observada para o catalisador convencional Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30-35% CuO).

#### C. Teste Catalítico

O catalisador C mostrou atividade desprezível ( $r_{(500^{\circ}\text{C})} < 0,1 \mu\text{mol.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

O catalisador A é o mais ativo e apresenta atividade comparável à do catalisador óxido convencional (2, 10) a 500°C.

Os catalisadores pré-reduzidos são mais ativos que os catalisadores na forma óxido, em toda faixa de temperatura pesquisada. Sendo a redutibilidade do Cu<sup>2+</sup> >> Zn<sup>2+</sup>, nas condições de reação, Cu<sup>2+</sup> é reduzido e aparentemente estabilizado no retículo da zeólita como Cu<sup>+</sup>.

Considerando a participação de intermediários do tipo M<sup>n+</sup>-CO no mecanismo da reação de shift (2) e que sua formação é favorecida sobre íons metálicos moderadamente eletronegativos, a atividade do catalisador Cu<sup>+</sup>/ZSM5 é mais favorecida uma vez que a interação do CO é mais forte que sobre Cu<sup>2+</sup>(Zn<sup>2+</sup>)ZSM5, ou seja, o catalisador não reduzido.

De acordo com Iwamoto (2) a atividade de catalisadores MT-ZSM5, MT = íon de metal de transição, é uma função da eletronegatividade ( $\chi$ ) do íon metálico. Assim, sendo  $\chi_{\text{Cu}^{1+}} < \chi_{\text{Zn}^{2+}} < \chi_{\text{Cu}^{2+}}$ , a atividade do catalisador Cu,Zn-ZSM5 diminui com a diminuição da razão [Cu/Zn] na medida em que o enriquecimento do retículo com zinco aumenta a eletronegatividade global do sistema.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que catalisadores alternativos para a reação de shift podem ser obtidos a partir do sistema Cu-Zeólita.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Sachtler, W.M.H.; Zhang, Z. - *Adv.Catal.*, 39 (1992), 129-220
- (2) Iwamoto, M.; Hasuwa, T.; Hiroshi, F.; Kagawa, S.; - *J.Catal.*, 79(1983), 291-297
- (3) Mahoney, F.; Rudham, R.; Summers, J. V.; - *J.Chem.Soc.Farad.I*, 75(1979), 314
- (4) Kubo, T.; Tominaga, H.; Kunugi, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3549-3552 (1973) e referências nele contidas
- (5) Primet, M.; Chajar, Z.; Praliaud, H.; Chevrier, M.; Gauthier, C.; Mathis, F.; *Appl. Catal. B*, 4 (2-3) (1994), 199-211
- (6) Angell, C.L.; Shoffer, P.C. - *J.Phys.Chem.*, 70(5), (1966), 1413-1417
- (7) Kung, K.M.; Kung, H.H. - *Catal.Rev. - Sci.Eng.*, 27(3), (1985), 425-460
- (8) Miller, G.J.; Rochester, C.H.; Waugh, K.C. - *J.Chem.Soc.Farad.Trans.*, 87(1991), 1477-1488
- (9) Minachev, K.M.; Shpiro, E.S. - *Catalyst Surface: Physical Methods of Studing*, CRC Press (1990)
- (10) Oliveira, G.F. - *Dissertação de Mestrado em andamento.*
- (11) Bond, G. - *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Oxford Pub., (1987)
- (12) Burch, R.; Chalker, S.; Pritchard, J.; *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 87(11), (1991), 1791-1794

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao Prof. Paul Grange (Universidade Católica de Louvain-la-Neuve, Bélgica) pelas facilidades experimentais colocadas à disposição para a execução deste trabalho.

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOFOSFATOS

Antonio Souza de Araújo<sup>1</sup>  
 Rogério Alexandre Alves de Melo<sup>2</sup>  
 Jaécio Carlos Diniz<sup>3</sup>  
 Antonio Osimar Souza da Silva<sup>3</sup>

## RESUMO

Foi preparada uma peneira molecular do tipo aluminofosfato, a partir de hidróxido de alumínio (pseudobohemita) e ácido ortofosfórico, na presença do direcionador estrutural orgânico di-isopropilamina. A estrutura obtida foi tipicamente ALPO-11. Para a possível incorporação de íons Ce(III) no ALPO-11, a mistura de reação contendo cloreto de cério, foi mantida à temperatura de 170°C por um período de três dias. As amostras foram caracterizadas por vários métodos físico-químicos (absorção atômica, espectroscopia FT-IR, difratometria de raios-X, Análise Térmica Diferencial). Foi evidenciado que a incorporação de íons Ce(III) na matriz do aluminofosfato não mudou a estrutura do ALPO-11, aumentando a acidez total.

## ABSTRACT

Aluminophosphate molecular sieves have been prepared starting from chemicals containing aluminum hydroxide (pseudobohemite) and phosphoric acid, in presence of di-isopropylamine organic template. The obtained structure was similar to that of the ALPO-11. The possible incorporation of Ce(III) ions into ALPO-11 by adding cerium chloride during synthesis has been investigated at temperature of 170°C for a period of three days. The materials have been characterized by using various physicochemical methods (atomic absorption, FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction, Differential Thermal Analysis). The incorporation of Ce(III) ions into the aluminophosphate matrix did not change the ALPO-11 structure, increasing the total acidity.

## 1. INTRODUÇÃO

As classes conhecidas de peneiras moleculares compreendem os aluminossilicatos cristalinos tipo zeólitas [1], aluminossilicatos substituídos por fósforo [2,3], sílica polimorfa [4], aluminofosfatos (ALPO's) [5] e silicoaluminofosfatos (SAPO's) [6,7]. Estes materiais estão sendo aplicados como catalisadores em muitas áreas específicas de interesse industrial, principalmente em petroquímica [8-13] e em sínteses orgânicas [14-16]. Neste campo de pesquisa, têm sido enfatizadas as reações catalisadas por ácidos. O número de centros ácidos pode ser variado em

<sup>1</sup> Doutor em Química Inorgânica (IQ-USP), Prof. Adjunto do DQ - UFRN

<sup>2</sup> Aluno de Mestrado em Engenharia Química, PP GEQ - UFRN

<sup>3</sup> Aluno de Iniciação Científica, DQ - UFRN

larga escala, pela substituição isomórfica [17,18], por troca iônica com elementos metálicos polivalentes (metais alcalinos terrosos, metais de transição externa e terras raras), ou por tratamento com ácidos (HCl, HF ou  $H_3PO_4$ ). Muitos materiais com estrutura zeolítica, SAPO's e ALPO's modificados podem ser considerados como catalisadores ácidos [19].

Os ALPO's constituem uma classe de materiais que cristalizam hidrotêrmicamente, e algumas estruturas apresentam tamanho de poros maior que aquele da faujasita. Ao contrário das zeólitas, estas "peneiras moleculares" não têm capacidade de troca iônica, pois possuem carga estrutural balanceada. Entretanto a incorporação de íons polivalentes, como por exemplo magnésio, zinco, cobalto, manganês, podem ocupar sítios na estrutura do ALPO. Os materiais modificados podem conter diferentes sítios carregados dentro da estrutura, gerando centros ácidos e conseqüentemente alterando o comportamento catalítico. O método de síntese hidrotérmica afeta a acidez e atividade destes materiais [20,21].

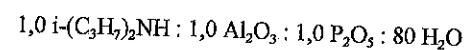
Os sítios ácidos de Bronsted e Lewis, atuando isoladamente ou juntos, são os centros ativos em peneiras moleculares em geral. Entretanto, outros sítios mesmo em pequenas concentrações, podem atuar em conjunto com ambos, e funcionar como centros ativos para adsorção e catálise [22-25].

No presente estudo, foi investigada a síntese hidrotérmica de ALPO-11, e a possibilidade de incorporação de cério na matriz do aluminofosfato. Vários materiais modificados por metais (MeAPO's) apresentam acidez superficial, e têm sido utilizados como catalisadores potenciais para reações de oxidação e conversão de hidrocarbonetos [26,27].

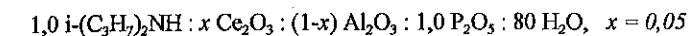
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Síntese dos Aluminofosfatos

A peneira molecular tipo aluminofosfato número 11 (ALPO-11) foi sintetizada usando o método hidrotérmico a partir de fontes inorgânicas de alumínio (pseudobohemita - CONDEA), de fósforo (ácido orto-fosfórico 85% - MERCK), e água, na presença do direcionador estrutural orgânico di-isopropilamina (RIEDEL). Para adição de cada um dos reagentes foi verificado o valor do pH. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas, a fim de se obter um gel com a seguinte composição:



A síntese do aluminofosfato contendo cério foi realizada adicionando-se cloreto de cério (SIGMA) à mistura reacional. Para a substituição isomórfica de Alumínio por cério na estrutura do ALPO-11, foi usada a seguinte composição para o gel de síntese:



O material sintetizado foi designado por CeAPO- $n$  ( $n = 11$ ).

Os géis foram transferidos para vasos de teflon, e estes foram colocados em autoclaves de aço inoxidável, e foram submetidos a tratamentos hidrotêrmicos, a 170°C, por um período de três dias. Os materiais obtidos foram separados do líquido sobrenadante por filtração, lavados várias vezes com água deionizada, e secados em estufa a 100°C, por quatro horas. As amostras foram submetidas a duas etapas de calcinação à temperatura de 500°C, sendo a primeira sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, e a segunda, sob atmosfera de ar.

### 2.2 - Caracterização Físico-Química

As amostras foram caracterizadas pelos seguintes métodos físico-químicos: termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA), difração de raios-X, e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A composição química dos materiais foi determinada via espectrofotometria de absorção atômica (Al e P) e complexometria com EDTA (Ce).

Através de análise térmica, foram determinadas as faixas de temperaturas envolvidas nos fenômenos de desidratação e remoção de di-isopropilamina, bem como a estabilidade térmica das amostras. As medidas foram realizadas em uma termobalança PERKIN ELMER TG-7, na faixa de temperatura de 30 a 950°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, e um fluxo de ar de 120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

As análises via FT-IR foram realizadas em um equipamento PERKIN ELMER 16 PC, usando KBr como agente dispersante, na faixa de número de onda de 300 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Esta técnica foi usada para caracterização estrutural dos ALPO's com relação aos tetraedros internos e ligações externas Al-O e P-O nos materiais.

A caracterização das amostras via difração de raios-X foi a mais importante, pois foi indicativa da presença da fase cristalina, e da incorporação do íon cério na estrutura do aluminofosfato, além da determinação do nível de cristalinidade. Foi usado o método do pó, em um aparelho RIGAKU, variando-se o ângulo de difração (2θ) de 5 a 40°. É nesta faixa que ocorrem os picos mais importantes dos ALPO's. Foi usado radiação de cobre (CuKα), passando por um filtro de níquel.

### 2.3 - Medidas de Acidez

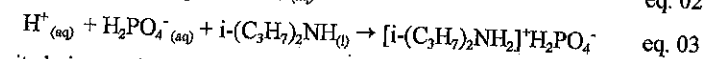
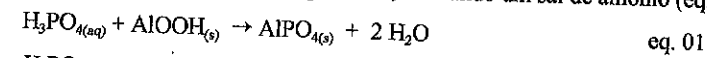
Para avaliação das propriedades ácidas, as amostras obtidas, ALPO-11 e CeAPO-11, foram inicialmente ativadas à temperatura de 400°C, por duas horas, sob fluxo de nitrogênio.

Estas foram submetidas à adsorção irreversível de n-butilamina a 95°C, até completa saturação. A acidez total foi definida como a massa absoluta de n-butilamina que foi quimissorvida nos centros ácidos das amostras, sendo expressa em mmol/g.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese de peneiras moleculares do tipo aluminofosfato foi realizada basicamente em duas etapas: i) adição da solução do ácido ortofosfórico à suspensão de pseudobohemita à temperatura ambiente, com envelhecimento de 4 horas; ii) adição do direcionador diisopropilamina à mistura da etapa (i) seguida de envelhecimento por mais 3 horas. Na primeira etapa, o pH inicialmente foi muito baixo, estabilizando-se em 2,3. Na adição da amina, o pH aumentou para 4,5. Ao final da cristalização, este valor foi em torno de 6.

O pH da mistura de reação aparece como um importante parâmetro na síntese de ALPO's. Embora a mistura de  $H_3PO_4$  com pseudohemita ( $AlOOH$ ) na etapa (i) tenha um pH baixo (eq. 01), supõe-se que o valor obtido (pH = 2,3) esteja relacionado com a dissociação do ácido fosfórico no meio aquoso, liberando íons para o meio reacional (eq. 02). Estes íons interagem com as moléculas de di-isopropilamina, formando um sal de amônio (eq. 03).



Em pH muito baixo, os íons de alumínio existem como  $Al^{3+}$  hidratado. À medida que o pH vai aumentando, ocorre deprotonação do alumínio, iniciando a formação de espécies poliméricas em solução [28].

Através de análise química, foram determinadas as seguintes composições:  $Al_{1,02}P_{1,0}O_{4,0}$  e  $Ce_{0,04}Al_{0,97}P_{1,0}O_{4,0}$ , para ALPO-11 e CeAPO-11, respectivamente, evidenciando que o Cério participou efetivamente da estrutura do aluminofosfato.

Os valores de acidez total para as amostras, determinados via adsorção irreversível de n-butilamina, foram equivalentes a  $0,463 \text{ mmol.g}^{-1}$ , e  $0,756 \text{ mmol.g}^{-1}$ , para o ALPO-11 e CeAPO-11, respectivamente. Em aluminofosfatos, os sítios ácidos e básicos aparecem em função dos defeitos estruturais, e espécies octaédricas extra-reticulares. Estes defeitos compreendem os átomos de Alumínio tricoordenado, gerando ácidos de Lewis (AL), além de grupos P=O, sítios básicos [29]. No caso do CeAPO-11, o sítio ácido resulta da decomposição de espécies trivalentes  $[Ce.H_2O]^{3+}$  para hidroxilas catiônicas do tipo  $[Ce.OH]^{2+}$  e prótons  $H^+$ , na estrutura do ALPO.

Através de DTA, não foi verificado colapso estrutural do retículo cristalino das amostras de ALPO-11 e CeAPO-11, até 950°C. As curvas TG mostraram três perdas de massa nas faixas de 32-116°C (desidratação), 210-365°C (propeno) e 380-450°C (amônia).

Os difratogramas de raios-X das amostras (Fig. 01) evidenciam que a fase cristalina do ALPO-11 foi obtida, estando de acordo com dados da literatura [30], para estrutura do tipo AEL.

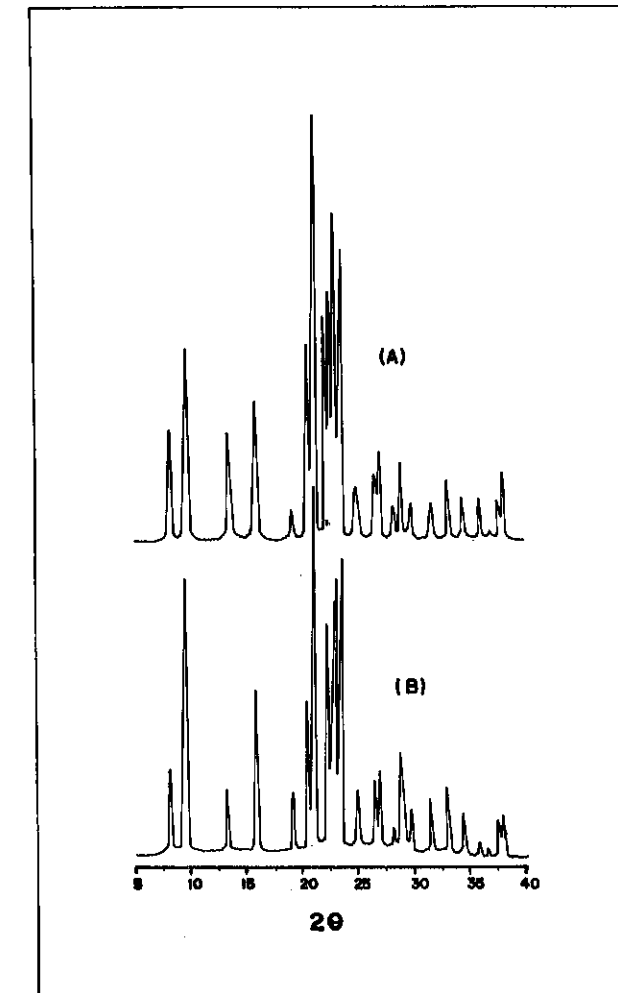


Figura 01 - Difratogramas de raios-X para amostras de: ALPO-11 (A) e CeAPO-11 (B).

A presença dos principais picos nos difratogramas de raios-X evidencia que o cério não afetou a estrutura do ALPO, mantendo boa cristalinidade. Foi observado na fig. 01(B) que a intensidade do pico em  $2\theta = 8,1^\circ$  diminuiu, enquanto que o pico em  $9,4^\circ$  tornou um dos mais intensos, embora as duas amostras tenham sido sintetizadas em condições similares. Tais observações também foram feitas para a substituição isomórfica de ferro e cobalto no ALPO-5 [31,32]. Os principais picos ocorrem na faixa do ângulo de difração  $2\theta$  a  $25^\circ$ . Estes são usados para determinação do grau de cristalinidade.

Os espectros FT-IR dos ALPO's, mostrados na Fig.02, apresentam bandas de absorção bem definidas relativas às ligações Al-O e P-O, dos tetraedros internos (TI) e encadeamentos externos (EE) estruturais:  $1250-950\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico - TI),  $820-650\text{ cm}^{-1}$  (estiramento

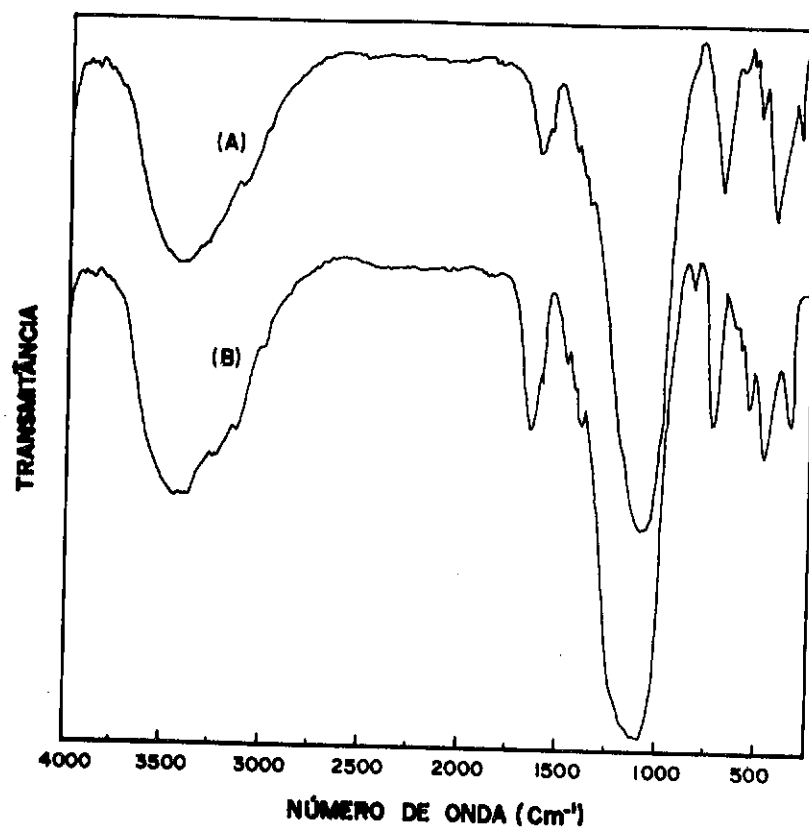


Figura 02 - Espectros de absorção no infravermelho para: ALPO-11 (A) e CeAPO-11 (B).

simétrico - TI),  $650-550\text{ cm}^{-1}$  (anel duplo - EE),  $500-420\text{ cm}^{-1}$  (deformação das ligações Al-O e P-O - TI) e  $420-300\text{ cm}^{-1}$  (abertura dos poros - EE). A atribuição destas bandas tem sido feita para peneiras moleculares com estrutura zeolítica [33]. A presença de todas estas bandas no material modificado, fig. 02(B), evidenciou que ocorreu a incorporação do cério no ALPO-11, sem afetar a estrutura. Uma nova banda de absorção na região de  $835\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Ce-O no CeAPO-11.

#### 4. CONCLUSÃO

O método hidrotérmico mostrou-se eficiente para preparação de fases cristalinas do aluminofosfato com estruturas tipo AEL, com o direcionador di-iso-propilamina atuando seletivamente para obtenção do ALPO-11. Através de análises cristalográficas e espectroscópicas, a modificação por cério, para obtenção do CeAPO-11 não alterou a estrutura do material. A acidez mais elevada do CeAPO-11, pode estar associada à formação de espécies  $\text{Ce.OH}^{2+}$  e prótons  $\text{H}^+$ , gerados pela decomposição de  $\text{Ce(H}_2\text{O)}^{3+}$  na superfície do material.

#### 5. AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq, e ao Programa Institucional de Iniciação Científica (PIBIC / CNPq), pelo auxílio financeiro e bolsas concedidas. Ao Prof. Dr. *Dilson Cardoso* (DEQ / UFSCar), pela colaboração em algumas análises cristalográficas.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieve*, Wiley & Sons, New York, 1974.
- [02] FLANIGEN, E. M., GROSE, R. W., *Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971) 76.
- [03] ARTIOLI, G., PLUT, J. J. e SMITH, J. V., *Acta Crystallogr. Sect. C*, 1984, C-40, p. 214.
- [04] GROSE, R. W. e FLANIGEN, E. M., *US Patent*, 4,061,724 (1977).
- [05] BIALEK, R., MEIER, W. M., DAVIS, M. e ANNEM, M. J., *Zeolites*, 11 (1991) 438.
- [06] HASHA, D., SALDARRIAGA, L. S. e HATHAWAY, P. E., *J. Chem Soc.*, 110 (1988) 2127.
- [07] WANG, R., LIN, C. F., HO, Y. S., LEU, L. J. e CHAO, K. J., *Appl. Catal.*, 72 (1991) 39.
- [08] FLANK, W.H. e WHITE, T.E., *American Chemical Society, Symposium Series*, New York, 368 (1988) 468.
- [09] WEISS, P.B., *Chemtech*, 17 (1987) 368.

- [10] CSICSERY, S. M., *American Chemical Society Monograph*, 171 (1976) 680.
- [11] HOELDERICH, W. F. e GALLEI, E., *Chem. Ing. Tech.*, 56 (1984) 908.
- [12] WEISZ, P. B., *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 2091.
- [13] CHEN, N. Y. e GARWOOD, W. E., *Catal. Rev. Sci Eng.*, 28 (1986) 185.
- [14] HOELDERICH, W. F., *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 1383.
- [15] BARTHOMEUF, D., COUDURIER, G. e VEDRINE, J.C., *Mat. Chem. Phys.*, 18 (1988) 553.
- [16] MARTEBS, L. R., WERMEIREN, W. J., GROBET, P. J. e JACOBS, P. A., *Stud. Surf. Sci Catal.*, 31 (1987) 531.
- [17] WEITKAMP, J., BEYER, H., BORBELY, G., CORBERAN, V. C. e ERNST, S., *Chem. Ing. Tech.*, 58 (1986) 969.
- [18] JANSEN, J. C., BIRON, E. e Van BEKKUM, H., *Stud. Surf. Sci Catal.*, 37 (1988) 133.
- [19] JACOBS, P. A., *Stud. Surf. Sci Catal.*, 29 (1986) 357.
- [20] VEDRINE, J. C., AUROUX, A., COUDURIER, G., *Catalytic Materials: Relation Between Structure and Reactivity*, Whyte, ed., ACS, D.C., 1984, p. 253.
- [21] KRAMER, G. M., McVICKER, G. B., ZIEMIAK, J. J., *J. Catal.*, 92 (1985) 355.
- [22] WARD, J. W., *J. Catal.*, 9 (1967) 225.
- [23] CORMA, A., FORNES, V., MONTON, J. B., ORCHILLES, A., *Appl. Catal.*, 12 (1984) 105.
- [24] TUNG, S. E., *J. Catal.*, 12 (1968) 325.
- [25] HOPKINS, P. D., *J. Catal.*, 12 (1968) 325.
- [26] MESSINA, C.A., LOK, B. M. e FLANIGEN, E. M., *U.S. Patent*, 4,554,113 (1985)
- [27] RABO, J. A., PELLET, R. J., COUGHLIN, P. K. e SHAMSHOUM, E. S., in "Zeolite as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders: Applications and Innovations" (H.E. Karge e J. Weitkamp, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1989, p.1.
- [28] BOTTERO, J. Y., CASES, J. M., FIESSINGER, F., POIRIER, J. E., *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2933.
- [29] PERI, J. B., *Discuss. Faraday Soc.*, 52 (1971) 55.
- [30] BORADE, R. B. e CLEARFIELD, A., *J. Molec. Catal.*, 88 (1994) 249.
- [31] PARK, J. W. e CHUN, H., *J. Catal.*, 133 (1992) 159.
- [32] MONTES, C., DAVIS, M. E., MURRAY, B. e NARAYANA, M., *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6425.
- [33] FLANIGEN, E.M., KATHAMI, H., SZYMANSKI, H. A., *Adv. Chem. Series*, 101 (1971) 201

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE SÍNTESE SOBRE  
A CRISTALIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR  $AlPO_4-11$

• Gilson Gomes de Medeiros <sup>1</sup>  
• Dilson Cardoso <sup>2</sup>

## RESUMO

Foram realizadas sínteses de diversas amostras de  $AlPO_4-11$  por cristalização hidrotérmica, visando a determinação da influência de parâmetros como tempo, temperatura e condições de pré-tratamento da mistura reacional. Os produtos sólidos foram analisados por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicam que: (a) a cristalinidade do produto é fortemente influenciada pela temperatura de cristalização, sendo mais elevada nas amostras obtidas a 200 °C; (b) o envelhecimento da mistura a 90 °C por 24 horas é um fator favorável à síntese; (c) quando a cristalização ocorre em diversos estágios de temperatura crescentes e consecutivos, são produzidas amostras que apresentam maior homogeneidade na forma dos cristais.

## ABSTRACT

Samples of  $AlPO_4-11$  were synthesized by hydrothermal crystallization, with the objective of investigating the influence of parameters such as temperature, time and pretreatment of reactional mixture. Solid products were analyzed by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The results indicate that: (a) product crystallinity is greatly affected by crystallization temperature, showing very high values for syntheses at 200 °C; (b) aging of reactional mixture at 90 °C by 24 hours was an advantageous factor; (c) homogeneity in morphology of samples was more pronounced when crystallization occurs with sequential increments in temperature.

## 1. INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares e zeólitas são materiais que despertam o interesse tanto de pesquisadores acadêmicos quanto de laboratórios industriais em virtude da sua vasta aplicação em muitas áreas, inclusive como catalisadores. Uma classe particular de peneiras moleculares, os aluminofosfatos ( $AlPO_4-n$ , onde n indica um tipo de estrutura), foi sintetizada pela primeira vez por Wilson e colaboradores [1] em 1982. Posteriormente, a incorporação de silício e de outros elementos na rede cristalina dos  $AlPO_4-n$  possibilitou a obtenção de novas famílias de peneiras moleculares como os silicoaluminofosfatos, metaloaluminofosfatos e metalossilicoaluminofosfatos (respectivamente, SAPO-n, MeAPO-n e MeAPSO-n).

<sup>1</sup> Professor Assistente (ETFRN/UFRN); <sup>2</sup> Professor Titular (Departamento de Engenharia Química/UFSCar)

Neste trabalho, é enfocada especificamente a peneira  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , cuja estrutura foi descrita primeiramente por Bennett e Smith [2]. Os poros dessa peneira molecular têm dimensão intermediária e são formados por anéis de 10 membros, com seção transversal elíptica de aproximadamente  $6,7 \times 4,0 \text{ \AA}$ . A sua particular morfologia, associada à possibilidade de substituição parcial de Al e P da rede por Si e/ou outros elementos, permite seu emprego em reações heterogêneas catalisadas por via ácida onde a seletividade de forma seja também desejada [3-5]. Por essa razão, o  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  vem sendo considerado como um material promissor em processos industriais ligados à petroquímica. É necessário, porém, definir os parâmetros ótimos de síntese visando a sua obtenção sob condições reproduzíveis, de forma a se estabelecer um controle sobre as propriedades dos cristais.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 2.1 - Síntese

Com base em uma revisão da literatura que trata da síntese das peneiras moleculares aluminofosfáticas [6-10], foram escolhidos, como fontes de P e Al, respectivamente, os seguintes reagentes: ácido ortofosfórico 85% (MERCK) e pseudoboemita (CONDEA). Da mesma forma, optou-se pela seguinte composição da mistura reacional, onde  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  representa a di-iso-propilamina (RIEDEL), que atua como direcionador de estrutura:  $i\text{Pr}_2\text{NH} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ . As sínteses seguiram três diferentes métodos, que são discutidos a seguir.

2.1.1 - Método A: foi empregado nas primeiras séries de sínteses. É fundamentado no procedimento proposto por Tapp e colaboradores [10], abaixo discriminado:

- 1º.) formação do fosfato de alumínio precursor: a pseudoboemita é adicionada à quantidade apropriada de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + água, à temperatura ambiente, mantendo-se o gel em constante agitação por 8 horas;
- 2º.) adição da di-iso-propilamina: ainda sob agitação, a mistura reacional é completada com o acréscimo do direcionador;
- 3º.) envelhecimento: cerca de uma hora após a adição do direcionador, a mistura é submetida a um tratamento a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas;
- 4º.) cristalização do material: inicia-se após o pré-tratamento, elevando-se rapidamente a temperatura até o valor desejado.

Para as etapas de envelhecimento e cristalização, usaram-se recipientes de teflon acondicionados em autoclaves de aço inoxidável e leva-

dos a aquecimento em uma estufa com controle de temperatura. Em cada série de sínteses, acompanhou-se o progresso da reação pela retirada de amostras em vários momentos, as quais, após esfriadas até a temperatura ambiente, eram filtradas ou centrifugadas, lavadas com água destilada e secas a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com essas primeiras sínteses, procurou-se abranger uma ampla faixa de temperaturas e tempos de cristalização, buscando medir os efeitos desses parâmetros sobre a cristalinidade e a pureza do produto sólido. Em cada temperatura, foram obtidas amostras com e sem envelhecimento da mistura reacional a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , para verificar a influência dessa prática. A  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , foram ainda realizadas sínteses com diferentes tempos de envelhecimento. A Tabela abaixo resume as condições de envelhecimento e cristalização empregadas para a síntese dessas amostras.

Tabela 2.1 - Condições de síntese pelo método A.

Temperat. Cristaliz.	Envelhecimento ( $90^\circ\text{C}$ )				Tempo de Cristalização							
	0 h	24 h	48 h	72 h	1 h	2 h	6 h	12 h	24h	48 h	72 h	
150 $^\circ\text{C}$												
170 $^\circ\text{C}$												
185 $^\circ\text{C}$												
200 $^\circ\text{C}$												

2.1.2 - Método B: foi adotado em virtude da grande heterogeneidade observada na morfologia dos cristais obtidos, visando reduzir ou contornar esse problema. Após a preparação da mistura reacional, conforme os itens 1º. e 2º. do método A, realizou-se o envelhecimento a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , mas por apenas 12 horas. A partir daí, foi iniciada a cristalização em vários estágios de temperatura, que era aumentada gradativamente em 20 ou  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a cada 12 horas (Figura 2.1), sendo retiradas amostras a intervalos regulares. Este método foi denominado síntese com temperatura programada crescente.

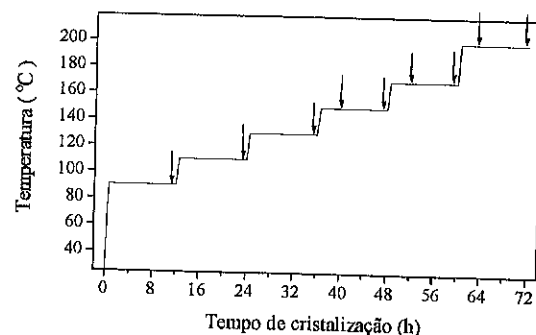


Figura 2.1 - Programação de elevação de temperatura na síntese pelo método B. (As setas indicam os momentos de retirada das amostras.)

2.1.3 - Método C: foi introduzido para conseguir melhor digestão da pseudobohemita pelo  $H_3PO_4$  com o objetivo de eliminar a presença de aglomerados de cristalitos, os quais possivelmente estariam depositados sobre núcleos de pseudobohemita não reagida. Assim, realizou-se a reação de formação do fosfato de alumínio durante 8 horas a uma temperatura em torno de  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação constante. Tal procedimento foi chamado de envelhecimento do precursor. Após a reação  $Al + P$  a quente, deixou-se esfriar a mistura reacional e foi adicionada a di-iso-propilamina, e o processo teve continuidade sem o emprego do aquecimento, mantendo-se a agitação. Em seguida, a cristalização se deu à temperatura programada crescente, como descrito no método B.

### 2.2 - Caracterização

As amostras sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura em equipamentos do DEQ/UFSCar, DEMa/UFSCar e IFSC/USP.

Os difratogramas foram realizados com tubo de Cu, velocidade de goniômetro igual a  $2^\circ\ 2\theta/\text{minuto}$ , em uma varredura de  $5^\circ$  a  $40^\circ\ 2\theta$ . O método empregado para se calcular a cristalinidade (ou a percentagem de  $AlPO_4-11$ ) em cada amostra foi baseado na área dos picos do difratograma, depois de subtraído a linha de base, na faixa de  $19,8^\circ$  a  $24,2^\circ\ 2\theta$ , intervalo que compreende os cinco picos de maior intensidade.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 - Variação do pH durante a formação do precursor

A reação de formação do fosfato de alumínio foi sempre acompanhada através da medição do pH do meio. À temperatura ambiente (método A), após 8 horas o pH tende a se estabilizar a um valor muito ácido (em torno de 2,0), indicando que nem todo o ácido fosfórico do meio reacional é consumido. É possível, pois, que parte da fonte de Al também esteja ainda presente: o ataque do  $H_3PO_4$  pode estar acontecendo somente na camada externa dos grãos da pseudobohemita, permanecendo nessas partículas um núcleo de material não reagido. Na reação a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (método B), verifica-se um aumento mais intenso do pH, o qual chega após 8 horas até o valor de 3,4 (Figura 3.1), indicando um consumo mais intenso do ácido fosfórico e, conseqüentemente, da pseudobohemita.

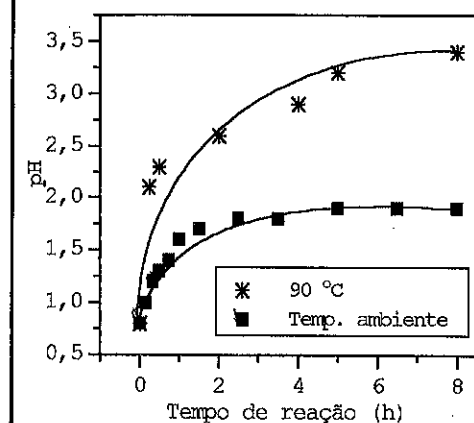


Fig. 3.1 - Variação de pH durante formação do precursor.

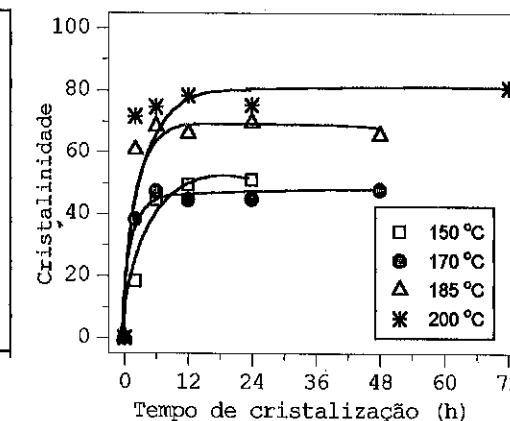


Fig. 3.2 - Cristalinidade em função da temperatura de cristalização.

### 3.2 - Método A: cristalização a temperatura constante

A Figura 3.2 apresenta os valores calculados para os percentuais de  $AlPO_4-11$  obtidos nas amostras sintetizadas pelo método A, em função da temperatura de cristalização. Observa-se nesse gráfico que a percentagem de produto tende de maneira geral a crescer com a temperatura de cristalização, sendo que os melhores resultados foram obtidos a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . É notável, ainda, que as curvas de cristalização não apresentam tempo de



indução. Também nessa série de sínteses, foi possível comprovar o efeito favorável exercido pelo envelhecimento da mistura reacional. Para isso, foram confrontados os resultados obtidos nas amostras que, tendo o mesmo tempo de cristalização à mesma temperatura, diferem por terem sido submetidas, umas e não outras, ao período de 24 horas a 90 °C. Em todos os casos, a amostra envelhecida teve sua cristalinidade aumentada. Por exemplo, a síntese a 200 °C por 72 horas sem envelhecimento produziu uma amostra com 69,4 % de cristalinidade. Em outra síntese nas mesmas condições, porém com envelhecimento, esse valor atingiu 80,8 %.

Um outro aspecto que pôde ser analisado a partir dos resultados obtidos com essa primeira série de sínteses de  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  diz respeito à duração do período de envelhecimento. Para isso, foram sintetizadas três amostras com tempos de envelhecimento de 24, 48 e 72 horas, respectivamente. Após o envelhecimento, cada amostra foi levada à cristalização a 200 °C por 24 horas. A percentagem de  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  nas amostras caiu de 75,2% (24 h de envelhecimento) para 67,9% e 59,8% (48 h e 72 h de envelhecimento, respectivamente), do que se conclui que envelhecimentos muito longos são prejudiciais à obtenção do produto desejado.

A morfologia das partículas obtidas nessas primeiras sínteses mostrou-se bastante heterogênea. Dois hábitos convivem lado a lado em todas as amostras: aglomerados de cristalitos em forma de agulha; e pequenas plaquetas, ora agregadas, ora separadas (Figura 3.3-a).

### 3.3 - Método B: cristalização a temperatura programada:

Com o intuito de produzir  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  com uma distribuição mais homogênea no tamanho dos cristalitos, foram realizadas sínteses com vários estágios de temperatura de cristalização, conforme descrito no item 2.1. A manutenção da temperatura durante algum tempo em patamares baixos visava principalmente a formação de alguns germes, e com o aumento da temperatura provavelmente ocorreria o crescimento dos cristais.

A introdução de incrementos de temperatura durante a cristalização favoreceu a obtenção de  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , aumentando a cristalinidade das amostras. Foi possível inclusive identificar a presença de  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  em uma amostra cujo máximo de temperatura de cristalização foi de 130 °C. O material é pobremente cristalino, mas não há relatos na literatura pesquisada que indiquem o uso de temperatura tão baixa para a obtenção dessa peneira molecular.

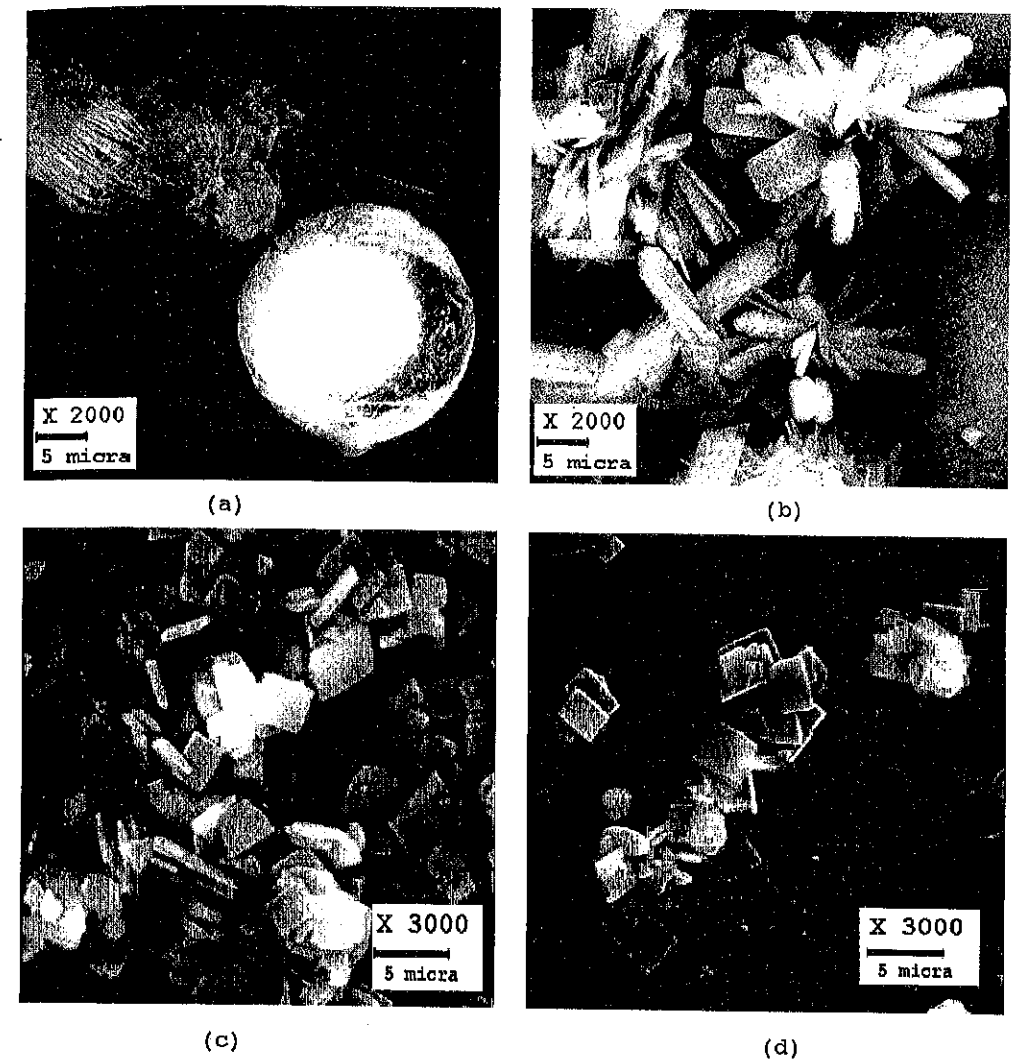


Figura 3.3 - Micrografias de amostras de  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  sintetizadas por diferentes métodos: (a) 72 h / 200 °C - método A; (b) 12 h / 200 °C - método B; (c), (d) 24 h / 200 °C - método C.

Na síntese a temperatura programada, a amostra submetida ao tempo de cristalização mais longo, tendo sido deixada por 12 horas a 200 °C após passar por todas as etapas intermediárias, apresentou crescimento significativo dos cristalitos, muitos deles tomando a forma de placas delgadas. Tais placas são vistas na Figura 3.3-b, com um hábito diferente de todas as amostras anteriormente sintetizadas, sugerindo o seu crescimento a partir dos aglomerados de agulhas.

### 3.4 - Método C: método B com envelhecimento do precursor:

A síntese que combinou o envelhecimento do precursor com a programação de temperatura de cristalização produziu as amostras com maior teor de  $AlPO_4-11$  (em torno de 100%). Porém, chama a atenção o fato de que o material se cristalizou somente ao ser atingida a temperatura de 200 °C. Todas as amostras retiradas a temperaturas menores apresentaram difratogramas similares ao do material de partida, sugerindo que o envelhecimento do precursor produz um intermediário bastante estável cuja estrutura só é alterada no patamar mais alto de temperatura de cristalização. Esse método de síntese também contribuiu bastante para a homogeneização na forma dos cristais, conforme mostra a Figura 3.3 (-c, -d).

### 4. CONCLUSÕES

Entre os parâmetros estudados, a temperatura de cristalização mostrou a influência mais determinante sobre a cristalinidade do  $AlPO_4-11$ . A 200 °C, foram obtidas as amostras mais cristalinas, seja para sínteses a um único estágio, seja para sínteses a temperatura programada.

A etapa de envelhecimento da mistura reacional a 90 °C por 24 horas foi um fator favorável ao aumento no teor de  $AlPO_4-11$  presente nas amostras. Da mesma maneira, a elevação progressiva de temperatura de cristalização e o envelhecimento do fosfato de alumínio influíram positivamente na cristalinidade do produto e na morfologia dos cristais, principalmente quando empregadas conjuntamente.

### 5. REFERÊNCIAS

- [ 1 ] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan e E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146-1147; *ACS Symp. Series*, 218 (1983) 79-106.
- [ 2 ] J. M. Bennett e J. V. Smith, *Z. Kristallogr.*, 171 (1985) 65-68.
- [ 3 ] P. R. Pujadó, J. A. Rabó, G. J. Antos e S. A. Gembicki, *Catal. Today*, 13 (1992) 113-141.
- [ 4 ] R. J. Pellet, G. N. Long e J. A. Rabó, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 843-849.
- [ 5 ] R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. S. Shamsoum e J. A. Rabó, *ACS Symp. Series*, 368 (1988) 512-531.
- [ 6 ] R. Szosták, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque, 1989.
- [ 7 ] E. M. Flanigen, R. L. Patton e S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 13-27.
- [ 9 ] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton e S. T. Wilson, *Pure & Appl. Chem.*, 58 (1986) 1351-1358.
- [ 10 ] N. J. Tapp, N. B. Milestone e D. M. Bibby, *Zeol.*, 8 (1988) 183-188; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 393-402.

## MECANISMO DE FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS NA NAFTA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Claudio J. A. Mota<sup>1</sup>

Raul Rawet<sup>2</sup>

### RESUMO

Foi estudada a composição da nafta de craqueamento catalítico obtida a diferentes conversões em unidade de microatividade (MAT). A baixas conversões (e.g. 10-20%), a composição da nafta é rica em hidrocarbonetos olefinicos e aromáticos. Com o aumento da conversão, a composição muda drasticamente. As olefinas, inicialmente, aumentam em concentração, atingindo um máximo, e depois diminuem significativamente. A concentração das parafinas aumenta continuamente com o aumento da conversão e a dos aromáticos inicialmente diminui e depois aumenta ligeiramente. A concentração dos hidrocarbonetos naftênicos permanece constante em toda a faixa de conversão estudada. Estes resultados indicam que, à baixas conversões, os hidrocarbonetos aromáticos na gasolina são formados, principalmente, pela desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos pesados, presentes na carga. À maiores conversões, os hidrocarbonetos aromáticos da nafta são formados, primordialmente, pela ciclização, seguida de reações de transferência de hidrogênio, das olefinas formadas durante o craqueamento. Esta reação leva, também, a um aumento da concentração de parafinas na nafta. A distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos em C9 revelou que, com o aumento da conversão, ocorrem reações de isomerização nos substituintes alquílicos, aumentando o grau de ramificação no anel aromático.

### ABSTRACT

A microactivity test (MAT) study of the FCC naphtha composition at increasing conversions was carried out. At low conversions (c.a. 10-20%), the naphtha composition is rich in olefinic and aromatic hydrocarbons. As the conversion increases the composition changes drastically. The olefins initially increase and then decrease sharply. The paraffins increase continually and the aromatic initially decrease and then increase slightly. The naphthenics remain constant in the conversion range studied. These results indicate that, at low conversions the aromatics in the gasoline are mainly formed by dealkylation of heavy aromatic molecules present in the feed. At higher conversions however, the aromatics in the naphtha are mainly formed by cyclization followed by hydrogen transfer of the olefins formed during cracking. This reaction also increases the relative concentration of the paraffins. The distribution of C9 hydrocarbons showed that, as the conversion goes up there occurs an isomerization of the alkyl chain to increase the branching in the aromatic ring.

### 1) INTRODUÇÃO

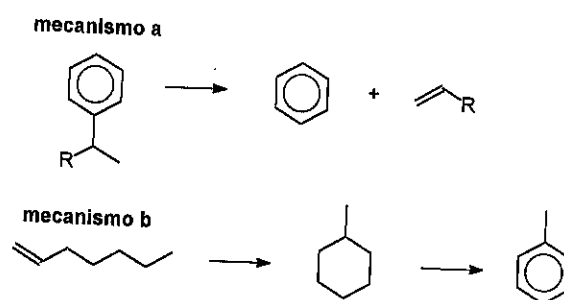
O craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo é a principal fonte de gasolina automotiva de alta octanagem<sup>1</sup>. A introdução de catalisadores zeolíticos provocou uma mudança significativa na composição da nafta de craqueamento, aumentando a concentração de hidrocarbonetos aromáticos<sup>2,3</sup>. O contínuo desenvolvimento tecnológico dos

<sup>1</sup> Químico de Petróleo - PETROBRÁS-CENPES-DICAT.

<sup>2</sup> Eng. de Processamento - PETROBRÁS-CENPES-DICAT.

motores e sistemas de alimentação de combustível tem requerido um aumento na octanagem da gasolina, levando a constantes mudanças na formulação dos catalisadores de craqueamento catalítico fluido (FCC)<sup>4,5,6</sup>. Os hidrocarbonetos aromáticos são conhecidos por contribuírem para o aumento da octanagem da gasolina. Entretanto, muito pouco ainda é conhecido sobre o mecanismo de formação e a composição dos hidrocarbonetos aromáticos na nafta de craqueamento catalítico. A literatura, normalmente, refere-se a dois tipos principais de mecanismo de formação de aromáticos<sup>7,8</sup>:

- Desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos pesados presentes na carga gerando hidrocarbonetos aromáticos na faixa da gasolina.
- Ciclização de olefinas seguida de transferência de hidrogênio formando uma molécula de hidrocarboneto aromático e três de hidrocarbonetos parafínicos.



Esquema 1: Representação esquemática dos mecanismos de formação de aromático na nafta de craqueamento.

Um terceiro mecanismo envolvendo a ciclização de tri-olefinas para dar uma molécula de cicloexadieno também tem sido mencionado na literatura<sup>9</sup>. Por outro lado, a formação de aromáticos, provavelmente através do mecanismo b, envolvendo a ciclização de olefinas e transferência de hidrogênio, pode ser comprovada pelo craqueamento de um gasóleo livre de hidrocarbonetos aromáticos, e verificando-se a formação destes na nafta de craqueamento<sup>10</sup>.

Uma das melhores metodologias para estudar o mecanismo de reações de craqueamento é variar o grau de conversão e analisar a distribuição de produtos<sup>11</sup>. Este método permite a observação dos produtos primários, formados à baixas conversões, bem como a mudança na composição dos produtos com o aumento da conversão, devido à influência de reações secundárias. Esta metodologia tem sido aplicada, com sucesso, no estudo do mecanismo de craqueamento de hidrocarbonetos sobre zeólitos<sup>12,13</sup>. Todavia, a maior parte dos estudos sobre o mecanismo de formação de hidrocarbonetos aromáticos na nafta de craqueamento têm sido realizados em unidades piloto e industrial, onde tal metodologia não pode ser aplicada. Aparentemente, não existe nenhum estudo em unidades de microatividade (MAT) sobre a composição da nafta em função do grau de conversão da carga, buscando estudar o mecanismo de formação de hidrocarbonetos aromáticos.

## 2) PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais:** A carga utilizada no estudo foi um gasóleo de vácuo hidrotratado, cuja caracterização é mostrada na tabela 1. Utilizou-se um catalisador comercial KOB 605-2A da Akzo Chemie. A desativação do catalisador, para simular o comportamento de um catalisador de equilíbrio, foi realizada a 788 °C por 5 horas em atmosfera de 100% de vapor d'água. A caracterização do catalisador virgem e desativado é mostrada na tabela 2.

**Corridas na unidade MAT:** Os testes de microatividade foram realizados a 482 °C injetando-se 1g do gasóleo, por meio de bomba seringa, durante 75 s, sobre um leito de catalisador. Antes e depois da adição da carga foi realizada uma purga com

nitrogênio, na temperatura de reação, por 30 e 15 minutos respectivamente. Para se obter diferentes graus de conversão a razão catalisador/óleo foi variada, alterando-se a massa de catalisador em cada corrida. Os efluentes líquidos e gasosos foram analisados por cromatografia gasosa, de modo a se obter o perfil de rendimento de produtos (destilação simulada). A conversão foi definida com 100% menos o percentual mássico de óleo leve de reciclo (LCO) e óleo pesado de reciclo (HCO), obtidos pela análise cromatográfica.

**Análise da composição da gasolina:** A fração de hidrocarbonetos da nafta, presentes no efluente líquido do MAT foi analisada por cromatografia gasosa capilar usando-se uma coluna de metilsilicone (PONA) com 50 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro e 0,5 μm de espessura de filme, comprada da Hewlett-Packard. Esta análise é capaz de separar e identificar os hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos da nafta de craqueamento. A distribuição mássica obtida por cromatografia gasosa foi transformada em distribuição molar. No caso das olefinas, considerou-se o peso molecular de uma mono-olefina.

° API		27,1
ponto anilina		181
S (%)		0,39
curva de destilação		
% carga	Temp. (°C)	
inicial		215
10		325
40		409
60		444
90		509
final		551

Tabela 1: Caracterização da carga

catalisador virgem		
SiO <sub>2</sub> (%)		57,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		27,8
Na <sub>2</sub> O (%)		0,16
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		1,0
área (m <sup>2</sup> /g)		209
Ao (Å)		24,50
dmp (μm)		74,2
catalisador desativado		
área (m <sup>2</sup> /g)		135
Ao (Å)		24,30

Tabela 2: Caracterização do catalisador virgem e desativado

## 3) RESULTADOS

Procurou-se trabalhar até a região inicial de sobre-craqueamento de gasolina a gás liquefeito de petróleo (GLP). Desta forma, estudou-se uma faixa de conversão entre 11,5 e 58,6%. A figura 1 mostra a composição molar da gasolina em função do grau de conversão. À baixas conversões, a gasolina de craqueamento é rica em hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos. Com o aumento da conversão a concentração de olefinas vai aumentando até atingir um máximo, caindo, então, continuamente. Por outro lado, a concentração de hidrocarbonetos aromáticos inicialmente diminui, atingindo um mínimo e depois volta a crescer um pouco. A concentração das parafinas aumenta continuamente com o aumento do grau de conversão, enquanto a concentração dos hidrocarbonetos naftênicos permanece constante na faixa de conversão estudada.

A figura 2 mostra a distribuição molar dos aromáticos da gasolina, de benzeno até aromático em C10, em função da conversão. Os aromáticos em C10 apresentam a maior concentração na gasolina de craqueamento e o benzeno, a menor concentração. Com o aumento da conversão, a concentração de aromáticos em C10 diminui, enquanto a de aromáticos em C8 e C9 aumenta ligeiramente.

A figura 3 mostra a distribuição molar de aromáticos em C9 em função da conversão. Com o aumento do grau de conversão a concentração relativa dos trimetilbenzenos aumenta, enquanto a de etiltoluenos e propilbenzenos diminui, sugerindo que possa estar ocorrendo uma isomerização da cadeia alquílica para aumentar o grau de ramificação no anel aromático.

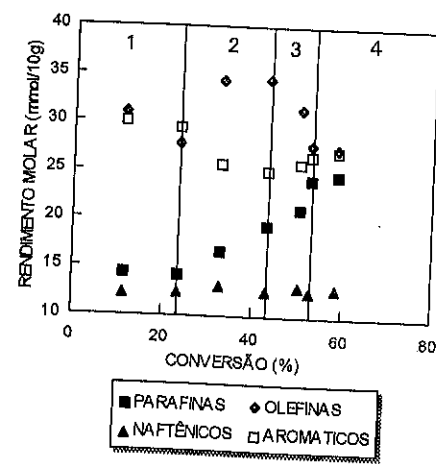


Fig. 1: Composição molar da nafta de craqueamento em função do grau de conversão.

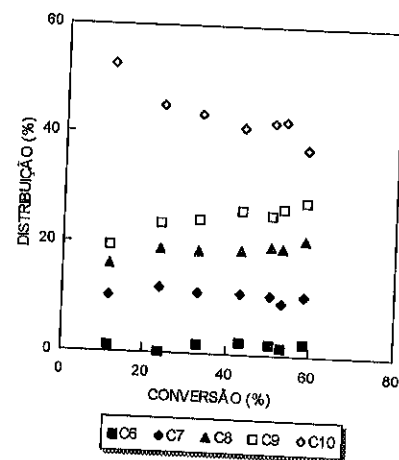


Fig. 2: Distribuição de hidrocarbonetos aromáticos na nafta com a conversão.

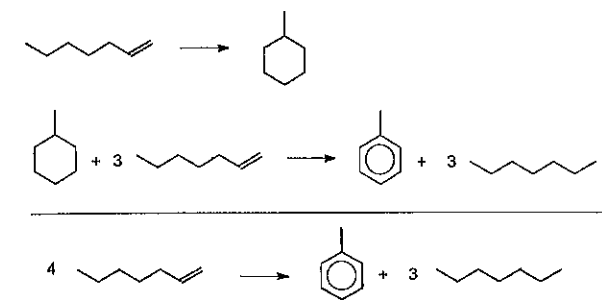
#### 4) DISCUSSÃO

No gráfico da figura 1 pode-se identificar 4 regiões distintas. A região 1 representa o começo do processo de craqueamento. A composição da gasolina nesta região é rica em hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos e a concentração dos hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos é baixa. Esta distribuição de produtos sugere que, para baixas conversões de gásóleo, a desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos é a principal fonte de formação de aromáticos na gasolina. A desalquilação é, normalmente, catalisada por sítios ácidos de Brønsted<sup>14</sup> e produz uma molécula de hidrocarboneto aromático e um íon carbênio adsorvido. Como a conversão é baixa, a velocidade das reações de transferência de hidrogênio é, por conseguinte, também, baixa, favorecendo a formação de hidrocarbonetos olefinicos e regenerando o sítio ácido de Brønsted.

A região 2 representa a propagação do craqueamento catalítico. A concentração dos hidrocarbonetos olefinicos e parafínicos aumenta, enquanto a concentração dos aromáticos diminui. Estes fatos sugerem que, nesta região, a concentração de íons carbênio adsorvidos atinge um máximo, favorecendo as reações de transferência de hidreto, responsáveis pela propagação do craqueamento catalítico. Assim, a concentração de olefinas aumenta devido a reações de cisão-β dos íons carbênio adsorvidos, e a de parafinas aumenta devido a reações de transferência de hidreto. A formação de hidrocarbonetos aromáticos nesta região do craqueamento catalítico não parece ser muito significativa, uma vez que a concentração deles diminui.

Na região 3 predomina a formação de aromáticos pelo mecanismo de ciclização e transferência de hidrogênio. A concentração de olefinas diminui significativamente, ao passo que, a concentração de parafinas e aromáticos aumenta. Estes fatos sugerem que as olefinas formadas na região 2 do gráfico realizam transferência de hidrogênio levando a formação de

hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos. É interessante notar que, o aumento na concentração de parafinas desde o início da região 3 do gráfico até o seu final é cerca de três vezes maior que o aumento na concentração de aromáticos na mesma região, suportando assim, a hipótese de transferência de hidrogênio (esquema 2). A concentração de hidrocarbonetos naftênicos permanece invariável, indicando que as velocidades de formação e desaparecimento são similares. Este fato sugere, também, que eles são formados através de reações de ciclização de olefinas. A região 4 representa o início do sobre-craqueamento da gasolina para GLP e gás combustível.



Esquema 2: Representação esquemática da formação de aromáticos por ciclização e transferência de hidrogênio.

A tabela 3 apresenta uma quantificação dos dados da figura 1, sobre a formação de aromáticos, cumulativamente, na gasolina. Assumindo que na região 1, até 23,6% de conversão, os aromáticos são formados, exclusivamente, através da desalquilação de aromáticos da carga, estima-se em 6,3g, a quantidade de aromáticos presentes em cada 100 g de gasolina formados. Considerando que na faixa de conversão de 23,6 a 52,9% o mecanismo principal de formação de aromáticos é pela ciclização de olefinas e transferência de hidrogênio, estima-se então, em 7,0g a quantidade de aromáticos presentes em cada 100g de gasolina produzidos nesta região. Esta estimativa foi feita subtraindo-se a quantidade total de aromáticos, cumulativa, formada até a conversão de 52,9%, da quantidade cumulativa formada até 23,6%. Longe de serem cálculos exatos, o principal objetivo é mostrar a importância relativa de cada mecanismo. Nas condições utilizadas neste estudo, os dois mecanismos propostos na literatura são responsáveis, em praticamente iguais proporções, pela formação de hidrocarbonetos aromáticos na nafta de craqueamento catalítico. À baixas conversões predomina o mecanismo de desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos presentes na carga. A maiores conversões, entretanto, o mecanismo de ciclização de olefinas e transferência de hidrogênio passa a ter maior influência. Cabe salientar que, a concentração de parafinas aumenta continuamente com a conversão. Todavia, foi relatado na literatura que, a composição de hexanos isômeros na nafta de craqueamento se encontra diferente da distribuição termodinâmica, favorecendo os isômeros monorramificados de menor octanagem<sup>15</sup>. Assim, para se aumentar a octanagem da gasolina, além de se maximizar a formação de hidrocarbonetos aromáticos, deve-se procurar aumentar o grau de ramificação das parafinas.

A figura 3 mostra a distribuição dos aromáticos em C9 em função da conversão. A concentração de trimetilbenzenos aumenta a medida que a de etiltoluenos e propilbenzenos diminui, sugerindo uma isomerização da cadeia lateral para aumentar o grau de ramificação no anel aromático. A distribuição é entretanto, diferente da termodinâmica. Na temperatura de reação o equilíbrio termodinâmico, calculado a partir dos dados de calor de formação, apresenta 89% de trimetilbenzenos, 9,4% de etiltoluenos e 1,7% de propilbenzenos.

CONVERSÃO (%)	RAZÃO CAT./ÓLEO	NAFTA (%)	AROMÁTICOS NA NAFTA (%)	AROMÁTICOS EM 100g DE NAFTA (g)
11,5	0,5	8,6	36,5	3,1
23,6	1,0	17,8	35,2	6,3
32,9	1,5	26,2	30,6	8,0
43,0	2,0	32,6	29,8	9,7
50,4	2,5	40,0	30,8	12,3
52,9	3,0	41,7	31,9	13,3
58,6	3,5	44,4	32,0	14,3

Tabela 3: Quantificação dos aromáticos na nafta de craqueamento.

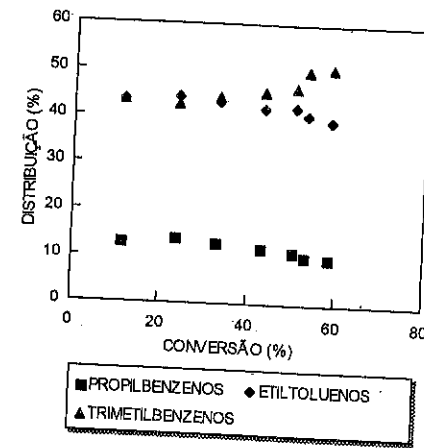


Fig. 3: Distribuição de aromáticos em C9 na nafta em função do grau de conversão.

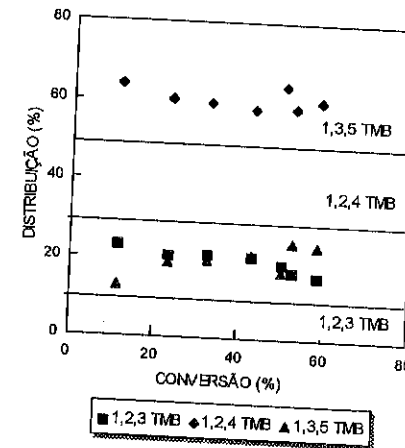


Fig. 4: Distribuição de trimetilbenzenos com a conversão (linhas horizontais representam a distribuição termodinâmica).

Na figura 4 é mostrada a distribuição dos trimetilbenzenos com a conversão, que é bastante diferente da termodinâmica. A concentração relativa do 1,2,3-trimetilbenzeno está, inicialmente, acima do equilíbrio termodinâmico, mas tende a se aproximar do equilíbrio, à medida que a conversão aumenta. Por outro lado, a concentração relativa do 1,3,5-trimetilbenzeno, apesar de aumentar com a conversão, está muito abaixo do equilíbrio termodinâmico ao passo que a do 1,2,4-trimetilbenzeno se encontra sempre acima. A figura 5 mostra a distribuição dos etiltoluenos isômeros. Com o aumento da conversão a concentração relativa do isômero orto diminui e a do isômero para aumenta. Entretanto, ambas estão longe do valor de equilíbrio termodinâmico. O esquema 3 mostra o provável mecanismo de isomerização da cadeia para aumentar o grau de ramificação no anel. Este mecanismo envolve a expansão e contração do anel favorecendo a formação de isômeros orto, explicando assim, a alta concentração relativa do o-etiltolueno e do 1,2,4-trimetilbenzeno, acima do valor de equilíbrio

termodinâmico. Desta forma, a distribuição de hidrocarbonetos aromáticos em C9 pode ser explicada pela isomerização de propilbenzenos a etiltoluenos e posteriormente a trimetilbenzenos, que são os isômeros termodinamicamente mais estáveis.

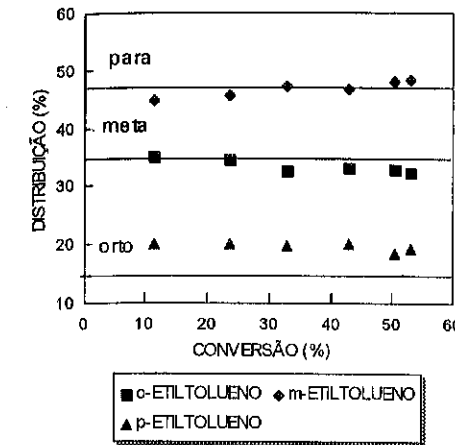


Fig. 5: Distribuição dos etiltoluenos com a conversão. (linhas horizontais representam a distribuição termodinâmica).

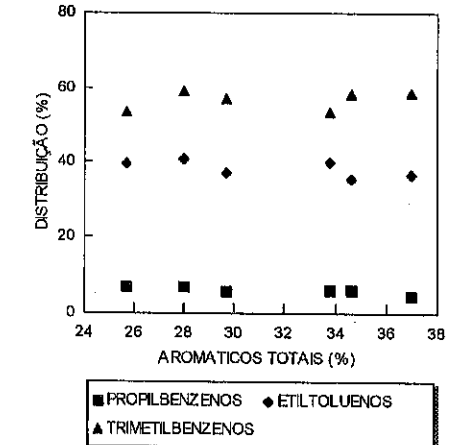
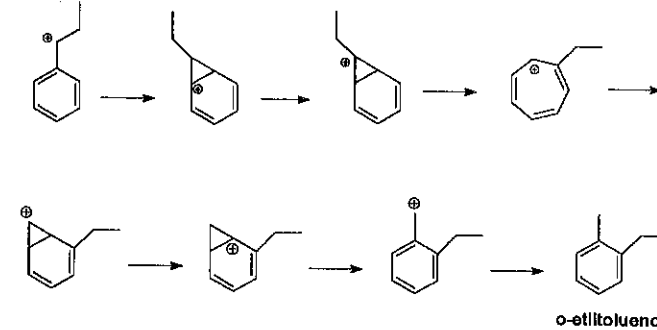


Fig. 6: Distribuição de aromáticos em C9 na nafta industrial de craqueamento catalítico.

A análise de naftas de craqueamento industriais, provenientes de diferentes refinarias da Petrobrás, mostraram a mesma tendência dos estudos em unidade MAT. A figura 6 mostra a distribuição de aromáticos em C9 em função do teor total de aromáticos na nafta. A distribuição é diferente da termodinâmica, indicando que, assim como no MAT, provavelmente devido ao baixo tempo de contato, a distribuição de hidrocarbonetos aromáticos sofre um controle cinético.



Esquema 3: Representação esquemática do mecanismo de isomerização de aromáticos para aumentar a ramificação no anel.

## 5) CONCLUSÕES

O craqueamento de gasóleo de vácuo em unidade MAT a diferentes conversões mostrou que, a baixas conversões a composição da nafta é rica em olefinas e aromáticos, provavelmente formados pela desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos da carga. Com o aumento da conversão as olefinas na nafta tendem a aumentar, atingindo um máximo, e então caindo significativamente ao passo que os aromáticos, inicialmente, diminuem, atingindo um mínimo, e depois aumentam ligeiramente. As parafinas na nafta aumentam continuamente com a conversão. Estes dados são consistentes com o mecanismo de formação de aromáticos pela ciclização de olefinas e transferência de hidrogênio. Os naftênicos permanecem inalterados na faixa de conversão estudada.

Com o aumento da conversão ocorre, também, uma isomerização dos hidrocarbonetos aromáticos para aumentar a ramificação no anel aromático. Na faixa dos aromáticos em C<sub>9</sub>, ocorre uma isomerização de propilbenzenos a etiltoluenos e trimetilbenzenos. A distribuição é contudo, diferente da termodinâmica indicando que, a distribuição de aromáticos na nafta de craqueamento sofre um controle cinético.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem ao corpo técnico do laboratório de avaliação de catalisadores de FCC da DICAT pela realização das corridas MAT e do laboratório de cromatografia gasosa da Divisão de Química (DIQUIM) do CENPES pela realização das análises de composição da nafta.

## 6) REFERÊNCIAS

- 1) M. L. Occelli, *ACS Symp. Ser.* (1988), 375, 1.
- 2) C. L. Thomas, D. S. Barnby, *J. Catal.* (1968), 12, 341.
- 3) P. B. Venuto, E. T. Habib Jr., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalyst*, Marcel Dekker, New York, 1990, 112.
- 4) D. A. Keyworth, C. A. Yatsu, T. A. Reid, *Oil & Gas J.*, 1988, Aug. 22, 51.
- 5) P. O'Connor, M. B. Hartkamp, H. Winjgaards, *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, H. Lovink, L. A. Pine (Eds.), Technip, Paris, 1990, 53.
- 6) W. S. Letzsch, J. S. Magee, L. L. Upson, F. Valeri, *Oil & Gas J.* (1988), Oct. 31, 57.
- 7) A. Corma, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, P. A. Jacobs, R. A. van Santen (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1989, 49.
- 8) A. J. E. M. van Klink, M. B. Hartkamp, P. O'Connor, *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, H. Lovink, L. A. Pine (Eds.), Technip, Paris, 1990, 133.
- 9) A. W. Blum, H. F. Heinz, *Anais do 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise*, IBP, Rio de Janeiro, 1990, 527.
- 10) C. A. Yatsu, D. A. Keyworth, *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, H. Lovink, L. A. Pine (Eds.), Technip, Paris, 1990, 147.
- 11) B. W. Wojciechowski, *Rev. Chem. Intermediates* (1987), 8, 21.
- 12) A. Corma, J. Planelles, F. Tomás, *J. Catal.* (1985), 94, 445.
- 13) J. Abbot, A. Corma, B. W. Wojciechowski, *J. Catal.* (1985), 92, 398.
- 14) A. Corma, B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1982), 24, 1.
- 15) C. J. A. Mota, L. Y. Lam, *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, H. Lovink, L. A. Pine (Eds.), Technip, Paris, 1990, 229.

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

SÍNTESE DE ZEÓLITAS MFI DE GRANDES CRISTAIS  
COM ALTO TEOR DE ALUMÍNIO

. Miguel Batista Garcia Jr. <sup>1</sup>  
. Ernesto A. Urquieta-González <sup>2</sup>

## RESUMO

Neste trabalho procurou-se desenvolver as condições mais favoráveis para a obtenção de zeólitas MFI de grande tamanho de cristalito, e alto teor de alumínio. As características são necessárias para obter-se uma alta atividade catalítica, e o favorecimento na obtenção seletiva de compostos p-*alquilados* a partir de reações de desproporcionamento de compostos alquí-aromáticos. Variou-se a relação Si/Al, o tempo de envelhecimento e de cristalização da mistura reacional, e verificou-se o efeito da adição a esta, de ânions fluoreto e sulfato. O material obtido foi caracterizado através de difração de raios-x (DRX), análise química por espectroscopia de absorção atômica (EAA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados mostraram que o meio reacional mais adequado para a obtenção da MFI com as características citadas, foi aquela no qual foram adicionados ânions fluoreto e o qual fora submetido a cristalização sem envelhecimento.

## ABSTRACT

The most suitable synthesis conditions to produce large MFI zeolite crystallites with high aluminium content was studied. These are necessary characteristics for selective production of p-alkylate aromatics compounds with high conversion levels through alkylation or disproportionation reactions. The effects of Si/Al ratio, aging, crystallization time, and the addition of fluoride and sulphate ions on the reaction mixture are showed. The results enable to conclude that the reactional mixture, crystallized without aging, containing fluoride ions was the most appropriate medium for the production of large MFI crystallites, with low Si/Al ratio.

## 1. INTRODUÇÃO

Em virtude da importância industrial de compostos aromáticos para-*alquilados*, a sua obtenção seletiva através de reações de alquilação, desproporcionamento ou isomerização, sobre diferentes zeólitas, tem sido estudada por diversos autores. No entanto os resultados publicados tem indicado que a estrutura mais apropriada para a obtenção desses compostos tem sido a zeólita MFI [1], em função das características de seu sistema microporoso, o qual está constituído por um

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, PPG-EQ/DEQ/UFSCar.

<sup>2</sup> Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, DEQ/UFSCar

sistema de canais com poros de diâmetro próximo a  $5,5\text{\AA}$ , semelhantes ao diâmetro cinético de aromáticos p-substituídos.

As reações acima indicadas desenvolvem-se nos sítios ácidos da zeólita (H-MFI). A presença destes sítios ácidos é consequência da composição da sua estrutura cristalina a qual está formada por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$ . Assim a atividade catalítica, função da densidade e força desses sítios ácidos, dependerá fortemente do teor de alumínio na estrutura da MFI.

Uma alta atividade catalítica tem sido obtida utilizando zeólitas MFI com alto teor de alumínio [2], no entanto estas tem apresentado baixos níveis de seletividade ao p-isômero; ao contrário, as zeólitas com baixo teor de alumínio tem apresentado níveis desta para-seletividade superiores, mas com níveis de conversão menores. Este comportamento tem sido explicado como sendo devido à diferença na quantidade de sítios ácidos externos presentes. Nas zeólitas com alto teor de alumínio, o número de sítios externos é substancialmente maior, devido os seus cristalitos serem menores. Nas zeólitas com maior número de sítios externos ocorre o favorecimento da reação de isomerização do composto p-alquilado, obtido preferencialmente no interior dos seus poros.

Em função do exposto, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de sintetizar zeólitas MFI com alto teor de alumínio e grande tamanho de cristalito. Com estas características esperar-se-á a obtenção de um catalisador que permita um bom nível de atividade e favoreça a produção em níveis atraentes do composto p-alquilado. No estudo se apresenta o efeito na síntese da MFI, do envelhecimento e do tempo de cristalização da mistura reacional, assim como, o efeito da adição a esta de ânions  $\text{F}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  [3].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

**Mistura Reacional:** A síntese da forma sódica da zeólita MFI foi realizada segundo método de Rubin et al. [4], utilizando n-butilamina como direcionador de estrutura. A mistura reacional foi preparada com adição dos reagentes sem formação da fase gel, de acordo com o procedimento adotado por Rodrigues [5]. Foram preparadas zeólitas MFI com as condições de síntese citadas na Tabela 1. Na Tabela 2 apresenta-se o tempo de envelhecimento e cristalização utilizado na síntese das zeólitas preparadas sem adição de ânions (método tradicional, amostras

MFC), e na Tabela 3 para as amostras preparadas com adição de fluoreto (amostras MFF), e sulfato (amostras MFS).

**Envelhecimento/Cristalização:** A mistura reacional preparada, era dividida em duas porções; uma colocada diretamente em recipientes de Teflon e submetida a tratamento térmico em estufa à  $170^\circ\text{C}$  [5], sob pressão autógena, em autoclaves de aço inoxidável, durante 21 ou 42h; a outra parte, antes de ser tratada térmicamente, era submetida a uma etapa prévia de envelhecimento em banho termostatizado a  $40^\circ\text{C}$ .

**Caracterização:** A caracterização das amostras foi realizada utilizando difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A relação Si/Al das zeólitas preparadas foi obtida por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Tabela 1 - Relações utilizadas na preparação da mistura reacional.

Parâmetro	Composição
Si/Al	20-35-50
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	40
Amina/ $\text{SiO}_2$	0.4
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	0.5
$\text{X}^-/\text{SiO}_2$ <sup>1</sup>	0.75-0.96

1- X : equivalentes do ânion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ )

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 2 e 3, apresentam-se as características das zeólitas MFI sintetizadas pelo método tradicional e pela adição de ânions  $\text{F}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Pode observar-se que o material sintetizado apresenta relações Si/Al muito próximas às relações Si/Al da mistura reacional, indicando que o método de síntese utilizado fornece um bom rendimento. Os materiais sintetizados apresentaram difratogramas de raios-x correspondentes ao esperado para zeólitas MFI, não se verificando a presença de outras fases cristalinas. Em relação a cristalinidade do material, as amostras em geral apresentaram bons níveis de cristalinidade indicando que o tempo de cristalização utilizado na síntese foi adequado. A baixa cristalinidade apresentada pela amostra MFC-3 (Tabela 2), pode ser atribuída ao fato desta ter sido submetida a um menor tempo de cristalização em relação aquelas obtidas obtidas sem envelhecimento da mistura reacional, não sendo suficiente, portanto, para atingir-se um maior grau de cristalização.

**Tabela 2** - Características de zeólitas MFI sintetizadas pelo método tradicional.

Amostra	Si/Al		Envelhecimento (h)	Cristalização (h)	%Cristalinidade <sup>3</sup>	Comprimento característico (μm) <sup>4</sup>
	MR <sup>1</sup>	MFI <sup>2</sup>				
MFC-1	20	19		42	100	2.32
MFC-2	20	19	24	21	97	1.45
MFC-3	35	33		21	56	2.72
MFC-4	35	33		42	100	2.80
MFC-5	35	34	24	21	100	1.41
MFC-6	50	46		42	90	2.86
MFC-7	50	46	24	21	95	1.32
MFC-8	50	47	24	42	100	1.32

1-Relação Si/Al da mistura reacional. 2-Relação Si/Al global da MFI sintetizada; 3-Cristalinidade obtida através de dados de DRX [6] (MFC-5 utilizada como padrão); 4-Relação entre volume e área externa do cristalito obtida por MEV [7].

**Tabela 3** - Características das zeólitas MFI sintetizadas com adição de ânions F<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ao meio reacional.

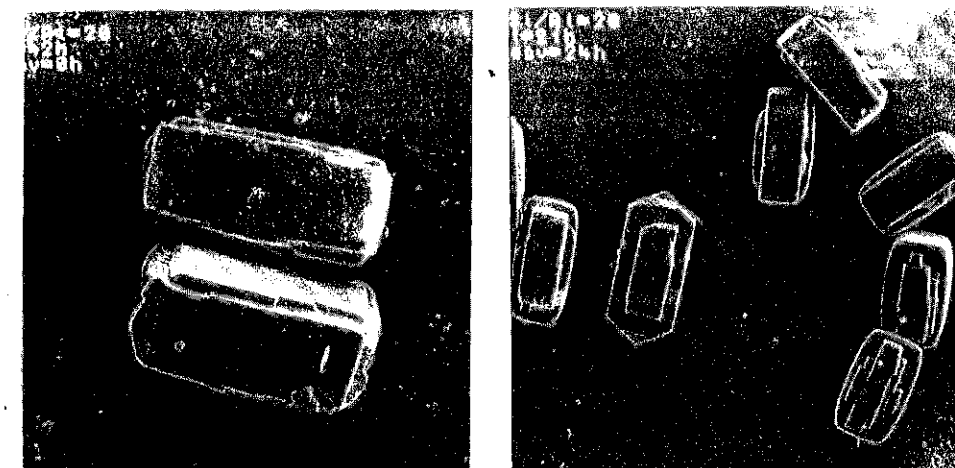
Amostra	Si/Al		Envelhecimento (h)	Cristalização (h)	Cristalinidade <sup>5</sup>	Comprimento característico (μm) <sup>6</sup>
	MR <sup>3</sup>	MFI <sup>4</sup>				
MFF-9 <sup>1</sup>	20	18		42	89	2.78
MFF-10 <sup>2</sup>	20	18		42	90	2.50
MFS-11 <sup>1</sup>	20	18		42	85	1.35
MFS-12 <sup>1</sup>	20	19	24	21	90	0.75

1- X<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> = 0.75; 2- X<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> = 0.96; 3-Relação Si/Al da mistura reacional; 4-Relação Si/Al global da MFI sintetizada; 5-Cristalinidade obtida através de dados de DRX [6]. (MFC-5 utilizada como padrão); 6-Relação entre volume e área externa do cristalito obtidas por MEV [7].

De acordo com os resultados da análise das zeólitas por MEV (Tabelas 2 e 3), verifica-se que as amostras submetidas a envelhecimento da mistura reacional apresentaram um comprimento característico menor em relação às amostras cujas misturas reacionais não foram envelhecidas (vide Figura 1). Das Tabelas 2 e 3 observa-se que, para as zeólitas obtidas sem envelhecimento da mistura reacional, um aumento significativo da relação Si/Al, mantendo-se constantes os demais parâmetros de síntese, leva a produção de zeólitas com cristalitos

maiores (Vide Figuras 1b e 2a). No entanto, para as amostras obtidas com envelhecimento da mistura reacional, a diminuição do teor de alumínio no meio, não provocou diferenças significativas no comprimento característico dos cristalitos. Segundo V. P. Shiralkar [8], no envelhecimento da mistura reacional a baixa temperatura (<80°C), a nucleação e o crescimento dos núcleos formados ocorrem quase que em etapas diferentes, onde os parâmetros de cristalização exercem efeitos bem específicos. Desta forma devido à baixa velocidade de nucleação a baixa temperatura, um maior número de núcleos poderão ser formados, levando à formação de cristalitos de menor tamanho. No processo reacional sem envelhecimento e a alta temperatura [9], espera-se que a cristalização ocorra de forma acelerada após um curto período de indução. Neste período se desenvolve o processo de formação de um número menor de núcleos, o que levaria à formação de cristalitos maiores.

Nas condições especificadas na Tabela 1, o efeito da introdução de íons fluoreto ao meio reacional (amostras MFF, Tabela 3), levou à obtenção de zeólitas com cristais maiores (vide Figura 2b), que aquelas obtidas via método tradicional (amostras MFC, Tabela 2) ou aquelas

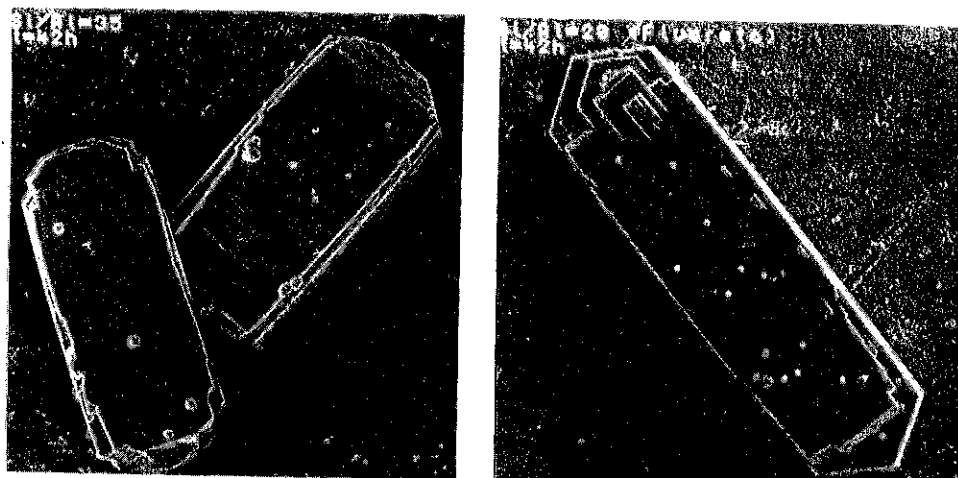


(a)

(b)

**Figura 1**- Micrografias das zeólitas (a) MFC-1, e (b) MFC-2 ( ampliação 2000x )





(a)

(b)

Figura 2 - Micrografias das zeólitas (a) MFC-4, e (b) MFF-9  
(ampliação 2000x)

obtidas pela adição de íons sulfato (amostras MFS, Tabela 3). Por este último método foram obtidos cristais de zeólita de menor tamanho, mostrando que esse meio apresentou-se como o menos adequado à obtenção da MFI com as características desejadas. Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho foram apresentados por C. C. Carvalho [3]. De acordo com J. L. Guth [10,11], a formação de cristais maiores em meio contendo íons  $F^-$ , pode ser explicada, em função da baixa velocidade de nucleação e à ocorrência de um menor grau de supersaturação neste meio, levando assim à formação de cristalitos maiores.

#### 4. CONCLUSÕES

Pelos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- Os procedimentos de síntese utilizados apresentaram bom rendimento e levaram à produção de zeólitas MFI com alto grau de cristalinidade.
- O envelhecimento da mistura reacional levou à obtenção de zeólitas com menor tamanho de cristal. Por este procedimento, um aumento da relação Si/Al, não provocou mudanças significativas no tamanho dos cristalitos obtidos.

- Em sínteses realizadas sem envelhecimento da mistura reacional, uma diminuição significativa do teor de alumínio na mistura reacional, provocou um aumento no tamanho médio dos cristalitos da MFI.

- A adição de íons fluoreto ao meio reacional favoreceu o crescimento os cristais, sendo portanto, o método mais adequado para a obtenção da zeólita MFI com baixa relação Si/Al e maior tamanho de cristal, quando comparado ao método tradicional ou aquele com adição de íons sulfato.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YANG, L.B.; BUTTER, S.A; KAEDING, W.W.- *J.Catal.*, 76, 418-432,1982.
- [2] URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.-*Tese de doutorado*, CCT/DEMa/UFSCar, 1992.
- [3] CARVALHO, C.C.de; SILVA, M.A.P.da; CARDOSO, D.- *Anais XIV Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Concepción-Chile, Setembro, 1994.
- [4] RUBIN, M.K; ROSINKI, E.J; PLANCK,C.J.U.S.Patent 4.151.189; 1979.
- [5] RODRIGUES, M.G.F. - *Dissertação de mestrado*, CCT/DEQ/UFSCar, 1992.
- [6] GALFAZ, A; SAND, L.- *Adv. Chem. Ser.*, 121, p-140, 1973.
- [7] RIEKERT, L.; NAYAK, V.S. - *Applied Catalysis*, 23, 403-411, 1986.
- [8] V.P. SHIRALKAR ET. - *Zeolites*, 11, p-511, 1991.
- [9] JANSEN, J.C.; WILSON, S.T.-In:*Stud.Surf.Sci.Catal.*,Vol.58 p-77, 1991.
- [10] GUTH, J.L.; KESSLER, H; WEY, R. - *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.28, p-121, 1986.
- [11] GUTH, J.L. et al. - *ACS 298*, Cap. 13, p-176, 1989.

8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

INVESTIGAÇÃO DO ESTADO DO CROMO EM Cr-SILICALITA -1, PELAS TÉCNICAS DE IV E STEM/EDS

- Cynthia Fraga Scofield<sup>1</sup>
- Raymonde Franck<sup>2</sup>
- Jean-Marie Manoli<sup>2</sup>
- Claude Potvin<sup>2</sup>
- Cristina Marques Malavolta Sachett<sup>3</sup>
- José Carlos Moreira dos Santos<sup>4</sup>
- Gilberto Marques da Cruz<sup>5</sup>
- Wilma de Araújo Gonzalez<sup>6</sup>

RESUMO

Foram estudados silicatos com estrutura do tipo ZSM-5, contendo **cromo**, pelas técnicas de espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão e varredura/espectrometria de dispersão de energia (STEM/EDS).

A análise dos dados de infravermelho mostraram que as bandas de absorção, nos nossos materiais, a aproximadamente 700 cm<sup>-1</sup>, 905 cm<sup>-1</sup>, e 960 cm<sup>-1</sup>, são devidas a **compostos extra-estruturais**, e não podem ser atribuídas a existência de cromo em posições substitucionais. Os compostos de Cr foram identificados como sendo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> e CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pela comparação dos espectros de IV das nossas amostras com aqueles de misturas mecânicas de silicalita-óxido de Cr(III) e silicalita-sais de Cr(VI). Os resultados obtidos foram confirmados por STEM/EDS associado a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED).

ABSTRACT

Silicates containing Cr, with the ZSM-5 type structure, were studied by the techniques of atomic absorption spectrophotometry, infrared spectroscopy and scanning transmission electronic microscopy/energy dispersion spectroscopy(STEM/EDS).

The analysis of the infrared data showed that the the absorption bands, in our materials, at around 700 cm<sup>-1</sup>, 905 cm<sup>-1</sup> and 960 cm<sup>-1</sup> are due to extra-framework compounds, instead of chromium in framework positions. The chromium compounds were identified as being Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, by comparing the IR spectra of our samples with those of the mechanical mixtures of silicalite-Cr(III)oxyde and silicalite-Cr(VI)salts. The results obtained were confirmed by STEM/EDS associated with the selected area electron diffraction images (SAED).

1- INTRODUÇÃO

É possível ampliar os domínios de composição das zeólitas clássicas, e até mesmo de estrutura, incorporando-se outros elementos, além do Si e do Al, na rede cristalina, acrescentando-os já durante a síntese hidrotérmica.

<sup>1</sup> Doutora em Ciências, Prof. da UERJ

<sup>2</sup> Docteur ès Sciences, Laboratoire de Réactivité de Surface, UPMC, URA 1106 CNRS

<sup>3</sup> Mestre em Ciências, Pesq. do IME

<sup>4</sup> Químico, Prof. do IME

<sup>5</sup> Docteur Ingénieur, Prof. da FAENQUIL

<sup>6</sup> Doutora em Ciências, Prof. do IME

A substituição isomórfica do Si ou do Al por elementos tetra ou trivalentes, na rede de materiais de estrutura pentasil, pode induzir a propriedades ácidas e catalíticas diferentes das zeólitas ZSM-5 usuais<sup>1</sup>. Algumas vezes torna-se difícil provar que estes íons ocupam os sítios tetraédricos, sendo necessário um estudo detalhado do sólido final.

Contudo, a síntese desses materiais pode resultar na incorporação de metais ou óxidos, fora da rede cristalina, ou ainda de cátions em posições de troca iônica<sup>2</sup>. No que se refere ao elemento cromo, a incorporação ou a ausência da mesma, na rede de materiais do tipo Cr-silicalita-1, tem sido baseada em dados obtidos por diferentes técnicas de caracterização<sup>3-6</sup>.

Um estudo por espectroscopia de infravermelho, no domínio de vibrações da rede, aliada à outras técnicas de caracterização, pode fornecer valiosas informações quanto a forma em que determinado elemento se apresenta nos materiais, além daquelas concernentes unicamente a estrutura cristalina e ao grau de cristalinidade.

Contudo, existem controvérsias na literatura. Bandas de absorção no infravermelho na região citada, são atribuídas à formação de óxidos ou sais dos novos elementos sendo, portanto, decorrentes de espécies não estruturais (possivelmente oclusas nos canais e/ou na superfície externa das zeólitas e materiais análogos<sup>4</sup>), assim como a presença do elemento na rede cristalina.

Uma banda de absorção de infravermelho muito fraca e próxima a 690 cm<sup>-1</sup> foi atribuída, por Mambrim et alii<sup>5</sup>, ao alongamento simétrico de um grupamento Si-O-Cr, resultante de uma fraca incorporação do Cr(III) na rede de silicatos de cromo com estrutura MFI, sintetizados em meio fluorídrico.

Sugimoto et alii<sup>4</sup> estudaram as propriedades de silicatos com estrutura do tipo ZSM-5, modificados por cromo, tanto por impregnação de uma silicalita com nitrato de cromo (Cr-silicalita), como por preparação de um material designado Si-Cr, por síntese direta. Foi também observada uma banda de absorção de infravermelho, em torno de 700 cm<sup>-1</sup> (para a Cr-silicalita). Por outro lado, esses autores a atribuíram ao Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado durante as etapas de preparação da amostra. Porém, essa absorção não foi verificada para a Si-Cr.

Realmente, a possibilidade de formação de cristais de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de compostos de Cr(VI), em materiais com estrutura MFI modificados por cromo, por síntese direta ou não, já foi relatada na literatura<sup>7,8</sup>.

Nesse mesmo trabalho publicado por Sugimoto et alii<sup>4</sup> foi também estudada, por infravermelho, a amostra Si-Cr após secagem, a 393 K, calcinação a 823 K, e troca iônica. Após a calcinação, foram observadas bandas a 951 cm<sup>-1</sup> e 906 cm<sup>-1</sup>, as quais desapareceram na forma ácida (para a Si-Cr). Essas bandas de absorção foram atribuídas ao CrO<sub>3</sub>. O teor de cromo, nessa amostra, diminuiu de 2,5% a 1,8% (em peso), após os tratamentos. De acordo com os autores, isso ocorreu em virtude da grande solubilidade do CrO<sub>3</sub> em água, eliminado durante os tratamentos de troca iônica.

Chapus et alii<sup>6</sup> assumiram que uma banda a 960 cm<sup>-1</sup> no espectro de infravermelho de uma Cr-silicalita-1 está diretamente relacionada a presença de íons na rede da zeólita, por analogia ao trabalho de Boccuti et alii<sup>9</sup> que atribui uma banda, no mesmo valor de número de onda, ao modelo de estiramento de unidades [SiO<sub>4</sub>] diretamente ligadas ao íon Ti<sup>4+</sup>, em uma amostra Ti-silicalita-1. Foi observada também para a Cr-silicalita-1 uma pequena banda de absorção a 905 cm<sup>-1</sup>, que desaparece após lavagem com ácido acético. Os autores a atribuíram à espécies CrO<sub>3</sub>.

Entretanto, as espécies Cr(VI) identificadas em catalisadores modificados por esse elemento são, muitas vezes, atribuídas a compostos do tipo cromato. Weckhuysen e Schoonheydt<sup>8</sup> verificaram que a calcinação de uma Cr-silicalita resulta na formação de

cromato/dicromato, os quais podem ser facilmente retirados do material cristalino, sugerindo uma fraca interação entre a silicalita e o Cr.

Pudemos, então, constatar a existência de discórdancia nas atribuições dadas a algumas bandas de absorção no infravermelho, por certos autores. Deste modo, utilizando-se as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão e varredura/espectrometria de dispersão de energia (STEM/EDS), o presente trabalho tem como objetivo elucidar o estado do cromo, em silicatos com estrutura MFI, preparados por síntese direta.

## 2- EXPERIMENTAL

Para a síntese dos materiais, a fonte de cromo utilizada ( $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ ) foi diretamente adicionada ao meio reacional, na etapa de formação do gel precursor. Os demais reagentes utilizados foram: TPABr, NaOH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e silicato de sódio. Os géis resultantes foram submetidos a tratamento hidrotérmico (em reatores de aço-teflon), a 428K, durante 120 horas. Após essa etapa de preparação, os materiais foram lavados com água destilada e secos, a 393K, por 16 horas. Em seguida, foram calcinados ao ar, a 823K, durante 8 horas, submetidos a troca iônica com solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,01M (quatro vezes, a temperatura ambiente), e posterior calcinação, para a obtenção da forma ácida.

A razão molar teórica  $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  para todas as amostras foi igual a 55. Os materiais diferem entre si, na preparação do gel precursor, apenas pelos diferentes teores de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  adicionados.

Com a finalidade de fazermos uma análise de infravermelho comparativa das amostras sintetizadas, foram utilizados outros materiais de estrutura pentasil (uma ZSM-5 sintetizada no Laboratório de Reatividade de Superfície, Paris VI, e uma silicalita). Tais materiais foram empregados no preparo de misturas mecânicas, em diversas proporções (cerca de 1-10%, em massa), com alguns sais e óxidos de cromo possíveis de serem encontrados em silicalitas e/ou zeólitas sintetizadas na presença desse elemento. Os compostos de cromo usados foram:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

As amostras foram preparadas de acordo com a técnica usual de preparação de pastilhas com diluição em KBr (0,5%, em massa, de amostra).

Os espectros de infravermelho foram registrados entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $220\text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se um espectrômetro BRUCKER IFS 66V, acoplado a uma estação de dados OPUS I-4, que nos permitiu fazer a subtração entre dois espectros, através do recurso de diferenças iterativas (o qual corrige um possível erro devido a diferença de concentração entre as pastilhas).

Para a obtenção das imagens de rede e de microdifração eletrônica (para a identificação das fases cristalinas) foi utilizado o microscópio eletrônico modelo JEM 100 CXII, JEOL, equipado em transmissão de alta resolução. A micro-análise elementar foi obtida por meio de um dispositivo AN 10000 LINK, acoplado ao aparelho equipado em varredura, além da possibilidade de transmissão.

As dosagens de Na, Cr e Al (impureza) das amostras calcinadas e na forma protônica, foram realizadas por meio de um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN AA-1475.

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras apresentaram estrutura do tipo ZSM-5, embora com cristalização inferior a 100% (verificada através da razão das densidades óticas a  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  e por difração de raios X).

As composições químicas das amostras sintetizadas (C<sub>1</sub>-1 CAL, C<sub>1</sub>-2 CAL e C<sub>1</sub>-3 CAL para as amostras calcinadas; HC<sub>1</sub>-1, HC<sub>1</sub>-2 e HC<sub>1</sub>-3 para as amostras na forma protônica) são dadas na tabela 1.

Tabela 1: Composição química e cor dos materiais nas formas calcinadas (CAL) e protônica (H).

Amostra	* $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{SiO}_2}$	Composição (% em massa/volume)						Cor do Sólido
		* Na	Na <sub>2</sub> O	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
C <sub>1</sub> -1 CAL HC <sub>1</sub> -1	-	1,780 0,206	2,399 0,350	3,270 0,370	4,779 0,541	traços traços	0,264	amarela verde
C <sub>1</sub> -2 CAL HC <sub>1</sub> -2	0,005	1,820 0,260	2,453 0,350	2,650 0,650	3,873 0,950	0,140 traços	0,264	amarela verde
C <sub>1</sub> -3 CAL HC <sub>1</sub> -3	0,025	1,230 0,820	1,658 1,105	2,750 1,580	4,019 2,309	0,140 traços	0,264	esverdeada verde

\* Razão molar no gel precursor

Pelos valores apresentados na tabela anterior podemos notar que, sobretudo após a troca iônica, a retenção do cromo é bastante variável. Esse fato sugere que grande parte do cromo pode ser eliminado durante essa etapa e, portanto, encontra-se provavelmente fora da rede dos materiais, sob a forma de algum composto solúvel. No entanto, o exame das cores desses sólidos após a troca, indica claramente a presença de parte do Cr na forma de óxido e/ou de sais.

É preciso observar que uma quantidade importante de Na é simultaneamente eliminada, com a saída de Cr. Porém, para a amostra HC<sub>1</sub>-3, ainda resta um teor significativo desse último elemento, assim como de Cr, indicando uma possível correlação entre o cromo e o sódio. Além disso, as soluções resultantes das duas primeiras trocas (dentre as quatro totais) realizadas para obtenção da forma ácida, apresentaram uma coloração amarelada (mais ou menos intensa, de acordo com cada amostra). Isso constitui uma comprovação da retirada de grande parte do cromo durante a troca iônica.

### Estudo do Cr(III), por infravermelho

Em todos os materiais estudados neste trabalho, incluindo uma silicalita-1 sintetizada sem uma fonte de cromo (HS), há uma fraca banda de absorção em torno de  $690\text{ cm}^{-1}$  (figura 1). Consequentemente, não podemos correlacionar esta banda à ligação Si-O-Cr, por incorporação do cromo na rede.

Como há autores<sup>4</sup> que atribuíram ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a banda de absorção a aproximadamente  $700\text{ cm}^{-1}$ , foi feito o espectro deste óxido puro para verificarmos se esse composto poderia fornecer alguma contribuição nessa região. De fato, como pode ser visto na figura 2, na região do espectro de nosso interesse, este composto apresenta um "ombro" a  $690\text{ cm}^{-1}$  e bandas de absorção a  $576\text{ cm}^{-1}$  e  $637\text{ cm}^{-1}$ .

Ainda através dessa mesma figura, podemos constatar que misturas mecânicas da silicalita com esse óxido puro (por exemplo, na proporção de 5%), ocasiona uma intensificação dos sinais, na região de 575  $\text{cm}^{-1}$  a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe salientar que a contribuição do óxido de cromo (III) à intensificação das bandas, é diretamente proporcional ao seu teor.

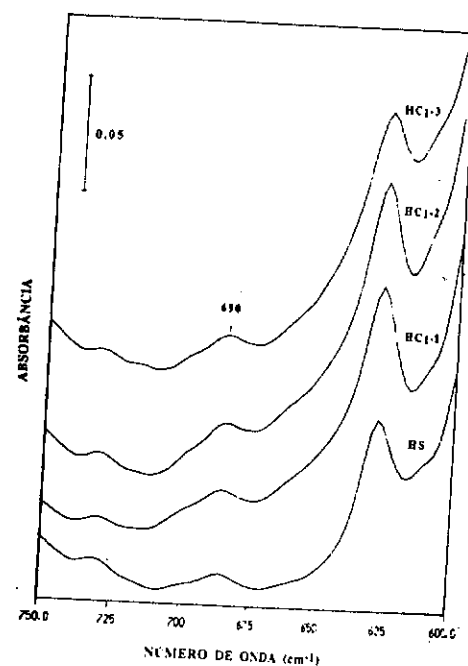


Figura 1 : Espectros de IV dos materiais sintetizados, sob a forma protônica

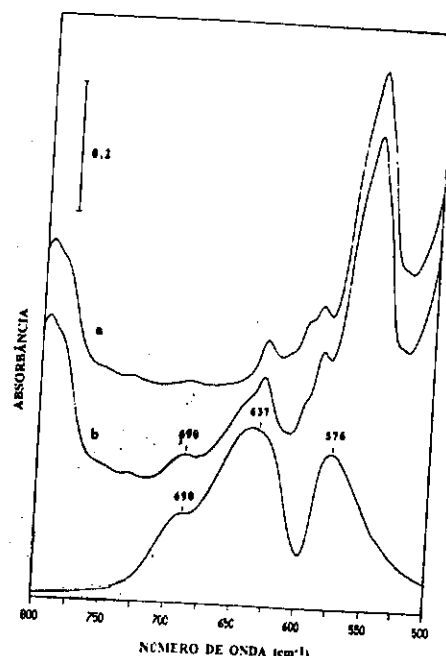


Figura 2 : Espectros de IV de HS (a); HS + 5%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro (c)

Podemos supor, portanto, que a fraca banda de absorção a 690  $\text{cm}^{-1}$ , observada nos nossos materiais, não está relacionada aos íons cromo na rede, visto que ela está presente em todas as amostras, mesmo naquelas não contendo cromo. Por outro lado, a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  permite observarmos essa banda mais claramente e provoca, também, um alargamento da banda à aproximadamente 625  $\text{cm}^{-1}$ , deslocando-a para 640  $\text{cm}^{-1}$  (figura 3). Porém, provavelmente devido ao baixo teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nestes materiais (inferior ao limite de detecção do aparelho), a sua contribuição na região de 640  $\text{cm}^{-1}$  é observada apenas quando utilizamos o recurso de diferenças iterativas, isto é, quando subtraímos do espectro das amostras aquele da silicalita pura, conforme mostra a figura 4, representativa de todos os materiais (HC<sub>1</sub>-1, HC<sub>1</sub>-2 e HC<sub>1</sub>-3).

**Estudo do Cr(VI), por infravermelho**

Para identificarmos a presença dos sais de Cr(VI) nas amostras HC<sub>1</sub>-1, HC<sub>1</sub>-2 e HC<sub>1</sub>-3, foi utilizado um procedimento semelhante ao precedente, isto é, misturas de silicalita com  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

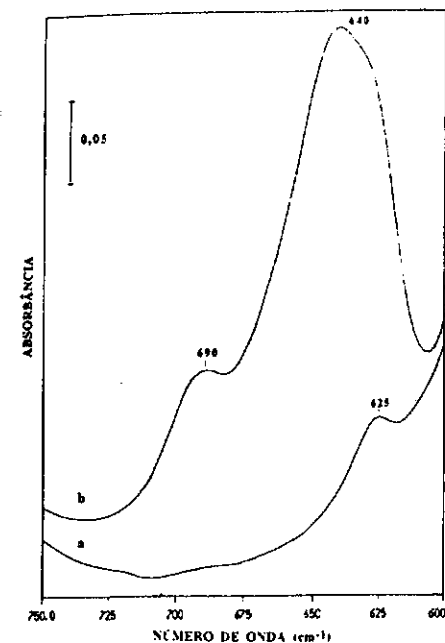


Figura 3 : Espectros de IV : HZSM-5 (a) e HZSM-5 + 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)

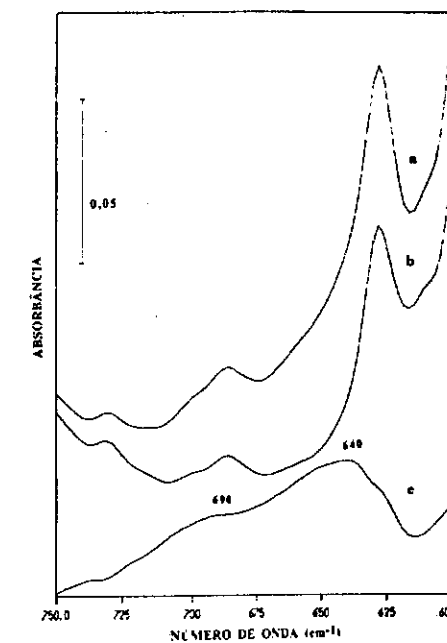


Figura 4 : Espectros de IV das amostras HC<sub>1</sub>-1 (a) e HS (b). Diferença iterativa entre os espectros (c)

Embora o  $\text{CrO}_3$  possua também certas bandas de absorção de mesmo valor de número de onda que o dicromato<sup>10</sup>, a probabilidade de sua existência após os tratamentos térmicos efetuados nas amostras deste trabalho é reduzida. Isto porque este composto possui elevada solubilidade em água, é de fácil decomposição, e tem um ponto de fusão<sup>11</sup> de apenas 496K.

Iniciamos o estudo pelos sais puros, cujas principais bandas de absorção no IV observadas, na faixa espectral de 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , se encontram na tabela 2. A mesma mostra que as bandas mais intensas, ocorrem em regiões diferentes daquelas para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Tabela 2: Bandas observadas no IV para alguns compostos puros de cromo, na faixa espectral de 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

COMPOSTO	NÚMERO DE ONDA, $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	576(F); 637(F); 690(o)
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	566(f); 766(m); 797(m); 885(m); 903(m); 925(F)
$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	852 (f); 888 (F)

Observação: F = forte; m = média; f = fraca e o = ombro.

Como podemos verificar pela figura 5c, a adição de cerca de 5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à silicalita faz surgir uma forte banda de absorção a aproximadamente 952  $\text{cm}^{-1}$ , e um duplete a 905  $\text{cm}^{-1}$  e 886  $\text{cm}^{-1}$ . Diferentemente, a mistura mecânica de  $\text{CrO}_4^{2-}$  e silicalita (figura 5d), na mesma

proporção, ocasiona a aparição de uma banda de absorção em torno de  $888\text{ cm}^{-1}$  (que pode ser mascarada quando da presença simultânea de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e de uma fraca absorção a  $852\text{ cm}^{-1}$  (sob a forma de "ombro"). Através do exame dos espectros das amostras  $\text{C}_1-1$ ,  $\text{C}_1-2$  e  $\text{C}_1-3$  (sobretudo para as calcinadas), constatamos a existência de  $\text{Cr(VI)}$ , seja sob a forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , seja sob a forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (figura 5, representativa dos materiais). Porém, numa mistura desses dois compostos, é difícil avaliarmos a quantidade de um ou de outro componente separadamente.

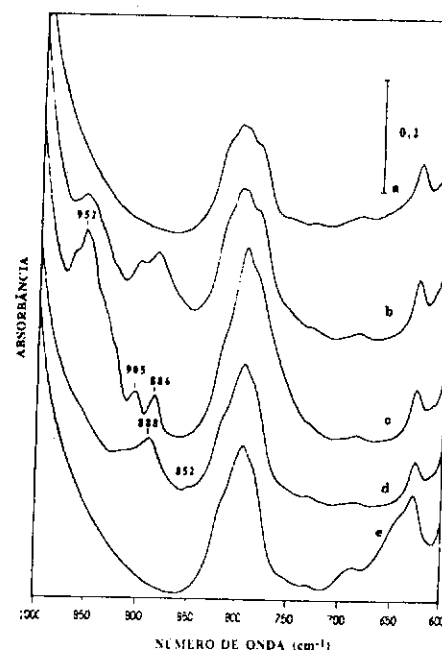


Figura 5 : Espectros de IV comparativos da amostra  $\text{C}_1-1$  : forma protônica (a) ; calcinada (b) e misturas mecânicas de HS com  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (c),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (d) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (e)

Os nossos resultados sugerem que a maior parte do  $\text{Cr(VI)}$  está presente, provavelmente, sob a forma de cromato/dicromato de sódio e, portanto, possui fraca interação com a superfície. A formação de compostos ricos em Cr e Na explica, em parte, o elevado teor deste último elemento nos materiais, constatado por absorção atômica (tabela 1).

Hipóteses semelhantes foram atribuídas por Hogan<sup>12</sup>, num estudo realizado sobre catalisadores de polimerização  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ . Para 1-5% Cr em sílica, o cromo é bem estabilizado como  $\text{Cr(VI)}$ , provavelmente como espécies superficiais cromato ou dicromato fixadas na superfície. Entretanto, a maiores teores de cromo, uma grande percentagem deste elemento, proveniente do  $\text{CrO}_3$ , é convertida em  $\text{Cr(III)}$ . A medida que aumenta o teor de Cr nos materiais, há uma mudança aparente de cor, do alaranjado para o verde, indicando alta percentagem de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Nesta mesma figura, que compara os espectros das amostras (antes e depois das trocas iônicas), é mostrada uma evidência da fraca interação do  $\text{Cr(VI)}$  com a superfície dos materiais. Constatamos que o teor de  $\text{Cr(VI)}$  das três amostras foi reduzido significativamente, provavelmente pela alta solubilidade, em água, dos compostos formados. De fato, esses resultados de espectroscopia de infravermelho estão concordantes com aqueles de análise química, os quais mostraram uma diminuição na percentagem em massa do cromo (total), assim como do sódio, após a troca iônica. Cabe ressaltar que a cor amarela observada, da solução residual após as trocas, já sugeria a remoção de uma certa quantidade de  $\text{Cr(VI)}$ .

Assim, nós podemos observar uma evolução muito clara em relação à formação e posterior diminuição da quantidade desses compostos, em função dos tratamentos aos quais as amostras foram submetidas.

#### Distribuição do Cr nos materiais por STEM/EDS

Encontramos, de um modo geral, uma repartição pouco homogênea do cromo nos materiais. Podemos detectar, em todas as três amostras, pelo menos duas regiões bem distintas: uma rica em silício, onde o cromo se encontra bem disperso, e outra constituída por domínios com teor de Cr muito elevado. Porém, as amostras diferem entre si, quanto à localização, tamanho e morfologia dos cristais ricos em cromo.

A amostra  $\text{HC}_1-1$  possui uma grande quantidade de cristais em forma de agulhas. Esses cristais, externos aos grãos do silicato, são freqüentemente encontrados quando há formação de partículas de óxidos<sup>11</sup>. Através de uma análise pontual por STEM/EDS, foi verificada uma grande concentração de cromo na agulha, a qual pode ser observada pela região escura na figura 6.

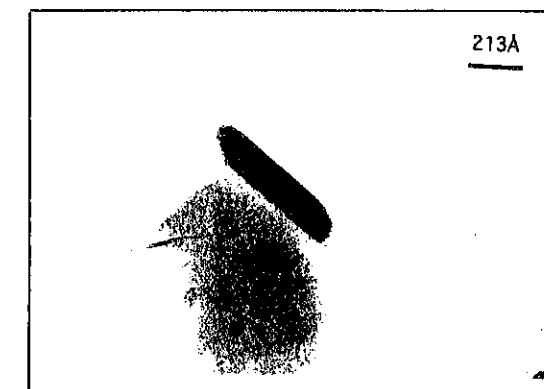


Figura 6 : Foto de microscopia eletrônica de transmissão da amostra  $\text{HC}_1-1$

A interpretação da imagem de difração relativa a esse mesmo cristal indicou um sistema ortorrombal. Os parâmetros medidos dão os valores de  $3,51\text{ \AA}$ ,  $2,44\text{ \AA}$  e  $1,17\text{ \AA}$ . Esses valores são concordantes com os da ficha JCDPS, número 38-1479, identificando o cristal em forma de agulha como sendo o óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  romboédrico(hexagonal), e correspondem às distâncias reticulares (012); (110) e (312), respectivamente.

Na amostra  $\text{HC}_1-2$  foi constatada igualmente a presença de domínios ricos em Cr. No entanto, eles diferem por não serem apenas externos aos grãos, mas por encontrarem-se também no seu interior (aspecto incrustado). Tais regiões, de constituição predominante em cromo, são de dimensões inferiores daquelas dos cristais em forma de agulha, encontrados para a amostra precedente, e apresentam morfologia diferente, apesar de possuírem composição semelhante. A distribuição do Cr, assim como o tamanho das partículas ricas nesse elemento não são homogêneos.

A imagem de difração correspondente a um cristal de cromo, encontrado na amostra  $\text{HC}_1-2$ , é de difícil interpretação. Certamente seus parâmetros não correspondem aos do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ficha JCPDS, número 38-1479). Porém, podemos suspeitar que estejam relacionados àqueles do  $\text{CrO}_4^{2-}$  e/ou do  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

A amostra  $\text{HC}_1-3$  apresenta uma quantidade muito reduzida de cristais do tipo "agulha". Ao invés destes, que correspondem ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , foram encontradas "placas" ricas em cromo. A

interpretação da figura de difração correspondente a essa grande placa, em paralelo aos resultados de STEM/EDS, sugerem a existência de espécies cristalinas em superposição. Tal análise indica os valores 5,00 Å; 3,08 Å; 2,11 Å e 1,98 Å que são concordantes com os da ficha JCPDS, número 25-1107, identificando tais placas superpostas como sendo de cromato de sódio e correspondem aos planos (011), (030), (320) e (321), respectivamente.

O emprego desta técnica permitiu, então, constatar a existência de cromo fora da rede em todos os três materiais, bem como a identificação de Cr(III) e de Cr(VI).

#### 4- CONCLUSÃO

É delicado fazermos estimativas quantitativas utilizando apenas a técnica de espectroscopia de infravermelho. Porém, os resultados precedentes permitem concluirmos que, para os materiais estudados neste trabalho:

- a banda de absorção fraca, a aproximadamente  $690\text{ cm}^{-1}$ , não é devida à substituição isomórfica do cromo na rede;
- há uma certa quantidade de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nas amostras estudadas (HC<sub>1</sub>-1, HC<sub>1</sub>-2 e HC<sub>1</sub>-3). Esta suposição encontra respaldo na coloração verde desses materiais, típica desse óxido, e na identificação do cristal em forma de agulha;
- há Cr(VI) nas três amostras calcinadas ao ar (C<sub>1</sub>-1 CAL, C<sub>1</sub>-2 CAL, C<sub>1</sub>-3 CAL);
- este Cr(VI) está presente nas amostras, principalmente, como espécies do tipo cromato e dicromato (bandas a aproximadamente a  $886\text{ cm}^{-1}$ ,  $905\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$ , e cristais em forma de placas);
- após as trocas iônicas (para a obtenção da forma protônica dos materiais), uma grande parte desses compostos é eliminado, em razão de sua alta solubilidade em água.

#### 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- KOTASTHANE, A.N., SHIRALKAR, V. P., HEDGE, S. G., KULKARNI, S. B., *Zeolites*, **6**, 263-260, 1986.
- 2- SCOFIELD, C.F., SOARES NETO, T.G., SACHETT, C. M., CRUZ, G.M., XII Congresso Ibero-americano de Catálise, RJ, 1990. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1990, p. 70-80.
- 3- PASTORE, H.O., STEIN, E., DAVANZO, C.U., VICHI, E. J. S., NAKAMURA, O., BAESSO, M., SILVA, E., VARGAS, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 772-773.
- 4- SUGIMOTO, M., KATSUNO, H., TAKATSU, K., KAWATA, N., *Appl. Catal. A: Gen.*, **80**, 13-22, 1992.
- 5- MAMBRIM, J.S.T. PASTORE, H. O., DAVANZO, C. U., VICHI, E. J. S., NAKAMURA, O., VARGAS, H., *Chem. Mater.*, **5**, 166-173, 1993.
- 6- CHAPUS, T., TUEL, A., BEN TAARIT, Y., NACCACHE, C., *Zeolites*, **1994**, **14**, 349-355.
- 7- SLINKIN, A. KUCHEROV, A. V., GORBACHENKO, S. S., ALESHIN, E. G., SLOVETSKAJA, K. I., *Zeolites*, **10**, 111-116, 1990.
- 8- WECKHUYSSEN, B. M. & SCHOONHEYDT, R.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 965-972, 1994.
- 9- BOCCUTI, M.R., RAO, K. M., ZECCHINA, A., LEOFANTI, G., PETRINI, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 133-144, 1989.
- 10- WADIER, C., *J. Thermal Anal.*, **1**, 63-74, 1969.
- 11- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., Ed. David R. Lide, 1993-1994.
- 12- HOGAN, J.P., *J. Polymer Sci., part A-1*, **8**, 2637-2652, 1970.

#### 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

##### INFLUÊNCIA DO TEOR DE DIRECIONADOR E ALCALINIDADE NA CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA BETA

- Maria Wilma N. C Carvalho (1)
- Dilson Cardoso (2)

#### RESUMO

Neste trabalho procurou-se observar a influência do tempo de cristalização (Tc), o teor de direcionador e alcalinidade na cristalização da Zeólita Beta e sua relação com o tamanho de partícula. Efetuou-se a síntese da zeólita Beta na forma sódica sem agitação. Foi observado que aumentando-se o Tc há um aumento no rendimento da zeólita Beta, ficando estável a partir de dois dias com uma eficiência de 7g de Beta/100g de gel. O tamanho de partícula também aumenta com o tempo de cristalização. Foi observado que a medida que se reduz a razão  $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 12,5 para 10, há um aumento no tempo de indução. Ao reduzir esta razão para 7,5, houve um aumento considerável no tempo de cristalização para obter a zeólita Beta 100% cristalina.

#### ABSTRACT

The aim of this work was to study the influence of crystallization time (Tc), template content and alkalinity in the crystallinity of the  $\beta$ -zeolite as well as the relationship with the particle size. The synthesis of the  $\beta$ -zeolite was in the sodic form, without agitation. It was observed an increase in the yield of  $\beta$ -zeolite increasing the Tc, reaching a stable value of 7.0g of  $\beta$ -zeolite/100g of gel in two days. The particle size increases also with the crystallization time. It was also observed that there is a slight increase in the induction time when the  $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  decreases from 12.5 to 10.0. Reducing this ratio further to 7.5 there was a significant increase in the crystallization time to obtain 100% crystalline  $\beta$ -zeolite.

#### 1. INTRODUÇÃO

A zeólita Beta é um aluminossilicato cristalino de poros grandes sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio. Foi sintetizada pela primeira vez em 1967, por Wadlinger [01], sendo a primeira zeólita a ser sintetizada utilizando direcionador orgânico (TEAOH). Sua estrutura foi recentemente reportada como sendo formada a partir do inter-crescimento de 2 [02] ou 3 [03] polimorfos gerando uma estrutura tridimensional de canais cuja abertura é formada por anel de 12 tetraedros.

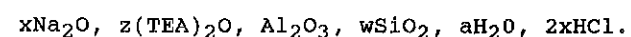
- (1) Professora do DEQ-UFPB - Campina Grande - PB  
e Doutoranda do PPG - EQ/UFSCar - São Carlos - SP.  
(2) Professor Titular do DEQ - EQ-UFSCar - São Carlos - SP

A zeólita Beta, assim como as zeólitas com alto teor de silício, é um catalisador importante devido a sua potencial estabilidade térmica, hidrotérmica, e química (meio ácido), elevada força ácida e particular hidrofobicidade [04]. Esta zeólita com diferentes tamanhos de cristais tem sido usada como catalisador no craqueamento de fração de petróleo para a produção de olefinas. Verificando-se que ao aumentar o tamanho de partícula de 0,17 para 0,4  $\mu\text{m}$  há um aumento tanto da conversão como da estabilidade da zeólita Beta. [05].

Neste trabalho procurou-se observar a influência do tempo de cristalização ( $T_c$ ), teor de direcionador e alcalinidade na cristalização da Zeólita Beta e sua relação com o tamanho de cristal.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por Cambor [06], efetuando-se porém, sem agitação das autoclaves durante o período de cristalização. Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa aerogel, marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41%  $\text{Na}_2\text{O}$  em peso (Riedel-de-Haen), Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma), Cloreto de sódio (Smith), Hidróxido de Sódio (Merck). As quantidades de reagentes foram variadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com diferentes relações  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}^+/\text{SiO}_2$ . A composição da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta está representada na seguinte equação:



Onde:  $x = 3,0$  ;  $z = 5,0$ ; 7,5; 10,0; 12,5;  $w = 50,0$  ;  $a = 1000$ .

O gel reacional foi preparado a partir de quantidades de reagentes necessárias para obter cerca de 30g, obedecendo-se a seguinte metodologia: inicialmente foi dissolvido o NaCl ou NaOH em toda água empregada na mistura reacional. Em seguida foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente foi adicionado o direcionador (TEAOH) e por último foi adicionado lentamente a sílica sob agitação com um bastão de vidro, formando uma pasta ao final.

A mistura reacional obtida foi colocada em recipientes de teflon, e sua cristalização realizada em autoclaves de aço inoxidável sob pressão autógena. As autoclaves foram colocadas no interior de uma estufa convencional, quando esta já tinha atingido a temperatura desejada de 130°C. O tempo de cristalização foi variado de 1/2 a 8 dias com o objetivo de se estudar a cristalização em função do tempo de tratamento. Ao término do tempo pré-estabelecido, as autoclaves foram resfriadas em água corrente. As amostras foram colocadas em cubetas e foi adicionado solução saturada de  $\text{NaNO}_3$  a cerca de 60°C para auxiliar a precipitação, tendo em vista que geralmente o produto se encontrava na forma de um sol. As amostras foram centrifugadas e separadas da solução sobrenadante; em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante, em torno de 8. Os sólidos foram secos em estufa a 120°C por um período de aproximadamente 3 horas. Ao final deste processo, a zeólita encontrava-se na sua forma sódica ( $\text{Na}-\beta$ ), com o direcionador ocluído em seus poros. Depois de cada experimento os recipientes de teflon foram lavados com solução de HF para evitar a contaminação com resíduos de outras sínteses em experimentos sucessivos.

A caracterização do material foi feita utilizando-se as seguintes técnicas: difração de raios X (equipamento: Rigaku-Rotaflex, modelo RU-200B, com radiação  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418$  nm gerada a 40 KV, 40 mA. e velocidade do goniômetro de 2°/min.), e microscopia eletrônica de varredura (equipamento: Microscópio ZEISS DSM 960), usada para determinar o tamanho e a morfologia do cristal.

O grau de cristalinidade das amostras de zeólita Beta (% Beta) foi determinado, comparando a área do pico mais intenso ( $2\theta = 22,4^\circ$ , para radiação  $\text{CuK}\alpha$ ), com aquela da amostra padrão.

Como as zeólitas são formadas por microcristais de dimensões da ordem de microns ( $\mu\text{m}$ ) ou menores, através da imagem ampliada é possível identificar outras fases presentes, assim como determinar a morfologia e distribuição dos tamanhos dos cristais da zeólita. Para estas últimas aplicações utilizou-se um analisador de imagem (Software-Mocha), para contar e medir os cristais a partir das fotos obtidas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CURVAS DE CRISTALIZAÇÃO

A zeólita Beta foi a única fase cristalina obtida nas condições de síntese descritas anteriormente. Os difratogramas de raios X, para as amostras de zeólita Beta, apresentam um inter-crescimento dos polimorfos tetragonais e monoclínicos similares aqueles reportados [02]. O espectro de difração de raios X da zeólita Beta mostrado na figura 01 apresentou a mais intensa difração (amostra com  $Z=12,5$  e 5 dias de cristalização) e foi usado como padrão de cristalinidade 100%.

Como pode ser visto na figura 02, a medida que aumenta o tempo de cristalização há um aumento no rendimento da zeólita Beta. Para  $z = 12,5$  e 10 o rendimento fica estável a partir de 2 dias com eficiência de 7g de Beta/100g de gel. Eficiência de síntese desta ordem foi conseguida apenas em sistema com agitação [06], para sínteses realizadas com teor de água inferior ( $a=750$ ). A diminuição do teor de direcionador (TEAOH) abaixo de 10 aumenta drasticamente o período de indução e o tempo de cristalização total. Observamos claramente que será necessário tempo superior a 7 dias para conseguir sintetizar a zeólita Beta se o teor de direcionador for menor ou igual a 7,5. Este resultado está em acordo com os encontrados por Cambor et al [06], os quais efetuaram a síntese entretanto, com agitação.

O efeito do direcionador observado sobre a cinética da reação (figura 02) está relacionado provavelmente tanto com a variação de pH como com a variação da concentração de íons  $TEA^+$  disponíveis para a nucleação e o crescimento da zeólita. Foram efetuados alguns ensaios procurando-se verificar a influência de cada um desses parâmetros. Pela figura 03, pode-se observar o efeito tanto do pH, como do teor de sódio na cristalização da zeólita Beta. Foi observado que para  $z = 7,5$  o aumento do pH (curvas b e c respectivamente) provoca um ligeiro aumento na taxa de cristalização. É provável que nestas condições o aumento do teor de sódio (de  $x=3$  para 6,25) prejudique a nucleação, uma vez que mantido o pH também foi observado que o aumento do teor do íon sódio reduz mais ainda este período de nucleação (curvas a e b respectivamente).

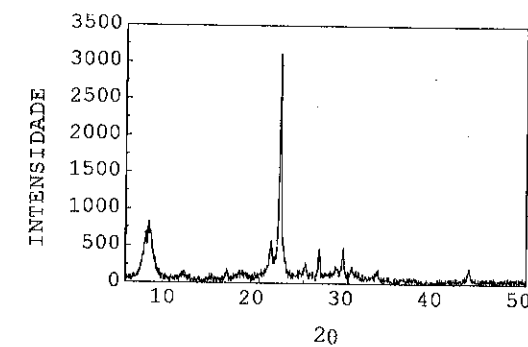


Figura 01: Difratograma de raios X da zeólita Beta padrão (50-30).

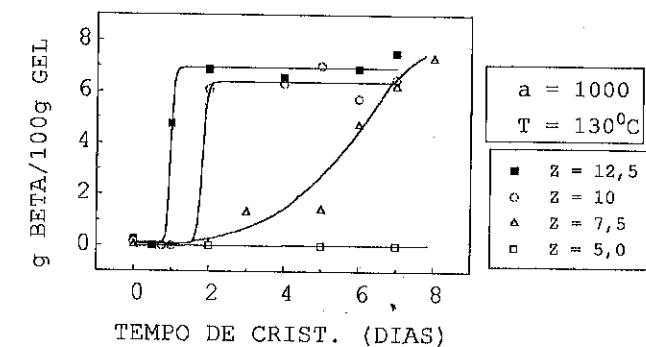


Figura 02: Massa de Beta por 100g de gel em função do tempo (dias).

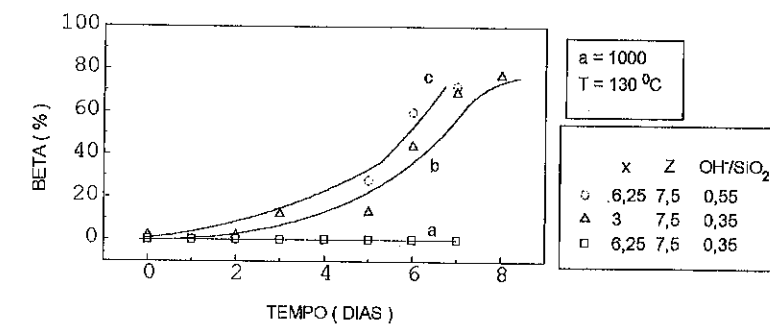


Figura 03: Influência da concentração de hidroxilas e teor do íon  $Na^+$  sobre a cristalização da zeólita Beta.



### 3.2 TAMANHO DAS PARTÍCULAS

As micrografias com a imagem das zeólitas, ampliadas 20.000 vezes, são apresentadas nas figuras 04 (a-d). Através delas é possível observar que para  $z=12,5$  e  $T=130^{\circ}\text{C}$  o tamanho médio das partículas esteve entre  $0,28$  e  $0,67 \mu\text{m}$ . Observa-se ainda que há uma tendência do tamanho de partículas aumentar com o tempo de cristalização, o que pode ser atribuído a redissolução dos cristais menores, vindo a servir de nutrientes para os cristais remanescentes, aumentando o tamanho destes a medida que aumenta tempo de cristalização.

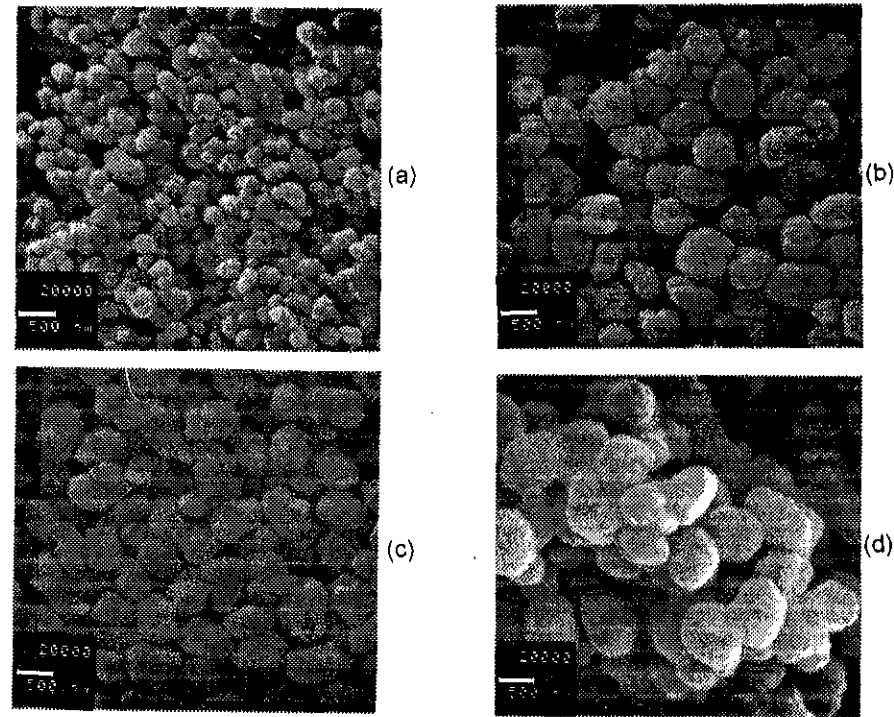


Figura 04: Micrografias com uma imagem ampliada de 20.000 vezes das zeólitas Beta, para  $z = 12,5$ ,  $T = 130^{\circ}\text{C}$ : (a)  $t = 1$  dia; (b)  $t = 2$  dias; (c)  $t = 4$  dias; (d)  $t = 6$  dias.

As micrografias destas zeólitas para  $Z = 12,5$  e  $10,0$  e para 2 dias de cristalização são apresentadas na figura 04 b e 05 respectivamente. Observou-se que o tamanho das partículas tende a aumentar a medida em

que a quantidade do direcionador diminui. Isto é devido ao fato de uma menor quantidade de direcionador levar a formação de um menor número de núcleos, e portanto maiores tamanhos de partículas.

A morfologia das partículas da zeólita Beta apresenta-se em todos os casos de forma ligeiramente ovalada. A distribuição do tamanho de partícula estimada a partir das micrografias com cerca de 20 partículas é mais ampla quanto menor o teor de direcionador ( figura 06 a e b). O tamanho médio de partícula aumenta de  $0,29$  para  $0,49 \mu\text{m}$  ao diminuir o teor de direcionador de  $12,5$  para  $7,5$ , apesar do aumento do tempo de indução total (figura 02). Cambor et al.[05] obtiveram partículas de zeólita Beta de  $0,16$  a  $0,26 \mu\text{m}$  ao reduzirem o teor de direcionador de  $12,5$  para  $7,5$ . Este tamanho é bem menor do que o determinado em nossa síntese, e deve-se provavelmente ao teor de água utilizado no sistema, uma vez que a nossa síntese foi realizada num sistema mais diluído.

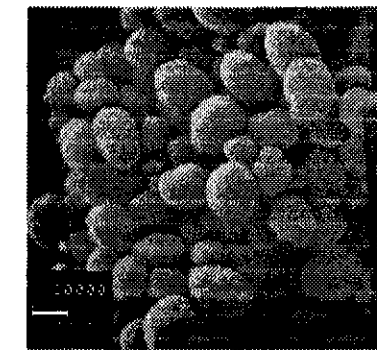


Figura 05: Micrografia com uma imagem ampliada de 20.000 vezes das zeólita Beta, para  $z = 10$ ,  $T = 130^{\circ}\text{C}$  e  $t = 2$  dias.

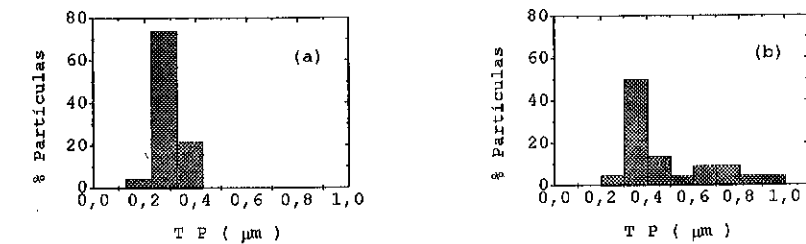


Figura 06: Distribuição do tamanho de partícula para a zeólita Beta em função do teor do direcionador: (a)  $z = 12,5$ ; (b)  $z = 7,5$ .

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados de DRX e MEV, é possível concluir que:

Os difratogramas de raios X, para as amostras de zeólita Beta, apresentam um inter-crescimento dos polimorfos tetragonais e monoclinicos sem predominância de nenhum deles.

Com o aumento do tempo de cristalização há um aumento da cristalinidade e do rendimento da zeólita Beta. Para  $Z=12,5$  a cristalinidade fica estável a partir de 2 dias com 80% de cristalinidade e eficiência de 7g de Beta/100g de gel respectivamente. Eficiência de síntese desta ordem foi conseguida por outros autores apenas em sistema com agitação.

O aumento do tempo de cristalização provoca um aumento também no tamanho de partícula devido à dissolução e recristalização da mesma.

O aumento do teor de direcionador provoca tanto uma redução da quantidade de sólidos produzidos, como também provoca uma diminuição no tamanho das partículas. O primeiro comportamento se deve a um aumento da solubilidade das espécies de sílica com o aumento do pH. O segundo se deve a um aumento do número de núcleos.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- 01 WADLINGER, R.L. et al, "Catalytic Composition of a crystalline zeolite", US Pat. 33088069, (1967).
- 02 NEWSAM, J.M. et al, "Structural Characterization of Zeolite Beta ", Proc. R. Soc. Lond. A., 420, 375-405, (1988).
- 03 HIGGINS, J.B. et al., "The Framework Topology of Zeolites Beta ", Zeolites 8 - 446-452, (1988).
- 04 SCHERZER, J, "Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity" ACS Symp. 248, p. 157, (1984).
- 05 BONETTO, L., M.A. Cambor, A. Corma e J. Pérez-Pariente, "Zeólita Beta como catalizador y como aditivo para la producción de olefinas en craqueo de gasoil" Anais do 13º Simposio Ibero Americano de catalisis, 759-762, (1992).
- 06 CAMBLOR, M.A., MIPSUD, A., PÉREZ-PARIENTE, J., "Influence of the synthesis conditons on the criystallization of zeolite Beta", Zeolites, vol 11, November/December, (1991).

## UTILIZAÇÃO DE SÍLICA DISPERSA NA SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

FRANCISCO E. F. ALMEIDA 1  
REGINA P. FRANCISCO 2  
DILSON CARDOSO 3

## RESUMO

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada utilizando-se como fonte de silício uma sílica dispersa (aerosil). A cinética de cristalização, o envelhecimento, a razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  e a utilização de aerosil com diferentes áreas específicas foram os parâmetros estudados. Os resultados obtidos através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, confirmaram a formação da zeólita ZSM-5, confirmando um método alternativo de síntese em substituição ao método que utiliza tri-silicato de sódio (oligômero do orto-silicato de sódio) como fonte de silício. A cristalização ocorre em períodos de tempo superiores ao da síntese com tri-silicato de sódio. O aumento de  $\text{OH}^-$  na mistura reacional acarreta um ligeiro aumento da cristalinidade da zeólita ZSM-5, o que é explicado pela reação de despolimerização da sílica.

## ABSTRACT

The zeolite ZSM-5 was synthesized using a xerogel as a source of silicon (aerosil). The crystallization curve, the aging, the  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  ratio and the utilization of aerosil with different surface areas were the parameters studied. The results obtained through X-ray diffraction and scanning electron microscopy, confirm the formation of zeolite ZSM-5, revealing a alternative method of synthesis in substitution to the sodium trisilicate. The crystallization occurs in periods of time higher than using sodium trisilicate. The increase of  $\text{OH}^-$  in the reactional mixture results in the increase of the crystallization of the zeolite ZSM-5, which is explained by the depolymerization reaction of silica.

## 1. INTRODUÇÃO

A zeólita ZSM-5 é de grande interesse para a indústria petroquímica [1,2]. As propriedades que fazem a ZSM-5 ser apropriada e importante para aplicações industriais são a sua alta estabilidade térmica e ácida e sua elevada seletividade em certas conversões catalíticas.

- 1 Eng. Químico-Mestrando em Eng. Química /UFSCar
- 2 Professora do Departamento de Química da USP/S.Carlos
- 3 Professor Titular do Departamento de Engenharia Química/UFSCar

O trabalho pioneiro em síntese de zeólitas em laboratório foi iniciado em meados dos anos 30, e em 1948 foi reportada a primeira síntese de uma zeólita, análoga à mordenita. Em 1972, foi patenteada a síntese de uma nova zeólita ZSM-5, que logo demonstrou ser extremamente útil na transformação de aromáticos [3].

O uso de diferentes fontes de sílica frequentemente produz diferentes géis com mesma composição inicial [4,5]. A natureza da fonte de silício tem importância fundamental nas características da mistura reacional final. Os silicatos amorfos de sódio e potássio são os mais utilizados para este fim [6].

O aerosil (Degussa) consiste em um xerogel formado por partículas esferoidais de sílica que, dependendo do método de fabricação, possuem um diâmetro médio entre 7 e 40 nm e áreas específicas entre 100 e 380m<sup>2</sup>/g.

Trabalhando-se com aerosil 380, uma morfologia cristalina foi observada para um tempo de cristalização de 8 dias, as partículas tiveram um tamanho de 0,5 µm e foi constatada a formação de aglomerados de cristais em forma esférica com diâmetro de cerca de 1 µm, para períodos de cristalização abaixo de 8 horas foi observado alguns aglomerados e uma grande quantidade de material amorfo [7].

O presente trabalho tem como objetivo a utilização do aerosil na síntese da zeólita ZSM-5, em substituição ao tri-silicato de sódio que é normalmente utilizado como fonte de sílica, na síntese da referida zeólita.

Neste trabalho, fez-se um estudo sobre: cinética de cristalização, envelhecimento da mistura reacional, síntese com aerosil de diferentes tamanhos e variação da razão OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>, procurando-se uma otimização do processo de síntese.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Mistura Reacional : A síntese da zeólita ZSM-5 foi realizada adicionando-se, sob agitação, os seguintes reagentes sobre uma solução de hidróxido de sódio: soluções de sulfato de alumínio, sulfato de sódio e n-butilamina respectivamente. Posteriormente, adicionávamos esta mistura à sílica, obtendo assim a mistura reacional cujas

composições estão na tabela 1. A sílica utilizada foi Aerosil-130, 200 e 380 fabricada pela Degussa, onde os números indicam suas áreas específicas.

Tabela 1 - Parâmetros e composições utilizadas na mistura reacional

Parâmetro	composição
Si/Al	50
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	40
Amina/SiO <sub>2</sub>	0,40
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	0,50 e 0,58

Envelhecimento : A partir da mistura reacional realizamos o estudo do efeito envelhecimento na formação dos cristais. O envelhecimento foi realizado mantendo-se a mistura reacional em um banho termostático à 40°C, por períodos de 24, 48, 72, 96 e 120 horas, os quais foram acompanhados por medidas de pH. Todas as amostras envelhecidas foram submetidas a cristalização por um período de 50 horas, sendo também acompanhadas por medidas de pH.

Cristalização : A cristalização da mistura reacional foi realizada em autoclaves de aço inoxidável que armazenam em seu interior recipientes de teflon. A mistura era colocada neste recipiente e submetida a tratamento térmico a uma temperatura de 170°C, por períodos variados de tempo para o estudo da cinética de cristalização.

Caracterização : A caracterização das amostras foi realizada através de difração de raios-X (identificação e cristalinidade). O método utilizado foi o do pó utilizando radiação CoK<sub>α</sub>. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com microscópio eletrônico Carl Zeiss DSM 960 para a determinação da morfologia e dimensões dos cristais.

A análise quantitativa da cristalinidade foi realizada utilizando-se a equação 1 [8]. A zeólita tomada como padrão, neste trabalho, foi a amostra com 50 horas de cristalização da síntese com aerosil 380 e razão OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>=0,58.

$$\% Z = \frac{\left[ \begin{array}{l} \text{área sob os picos } 2\theta = 26,5 - 29,5 \\ \text{amostra em estudo} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{l} \text{área sob os picos } 2\theta = 26,5 - 29,5 \\ \text{amostra padrão} \end{array} \right]} \quad (\text{equação 1})$$

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras sintetizadas apresentaram difratogramas típicos da zeólita ZSM-5, tendo sido verificado em todas as amostras com 68 horas de cristalização a formação de  $\alpha$ -quartzo, conforme difratograma da figura 1.

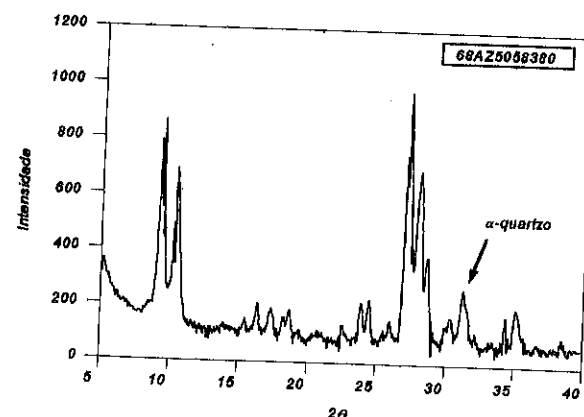


Figura 1 - Difratograma da amostra com razão Si/Al=50 e  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0,58$  preparada com aerosil 380  $\text{m}^2/\text{g}$ .

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.) apresentaram uma morfologia bem definida na forma de prismas hexagonais e a presença de grande quantidade de aglomerados de cristais, que diminuíram em número à medida que aumentamos o período de envelhecimento. A análise das amostras por M.E.V. permitiu observar também que, quando se aumenta o período de envelhecimento, diminuem as dimensões características dos cristais da zeólita ZSM-5, bem como o desvio padrão das medidas obtidas. Isso é explicado pelo aumento do número de núcleos durante o período de envelhecimento, como mostram as figuras 2a e 2b.

A figura 3, representa a variação do pH em função do tempo de envelhecimento e cristalização, onde a mistura foi preparada com aerosil 200 e razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0,58$ . Observa-se a diminuição do pH durante o envelhecimento e o aumento do pH durante a cristalização. Esses comportamentos podem ser explicados pelas reações de despolimerização e polimerização da sílica, respectivamente (reação 1 e reação 2).



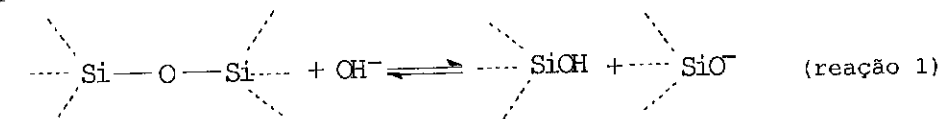
(a)



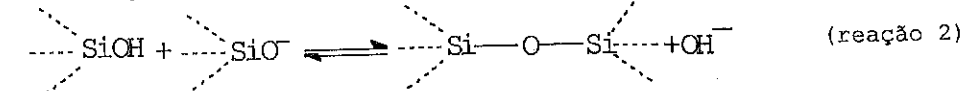
(b)

Figura 2 - Micrografias da zeólita ZSM-5 sintetizada com aerosil 380 e razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0,58$  (a) sem envelhecimento e (b) com 120 horas de envelhecimento.

Despolimerização:



Polimerização:



Uma cinética típica de cristalização,  $\%Z = f(t)$ , é mostrada na figura 4. Esta curva foi obtida na síntese com aerosil 200 e razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  igual a 0,58. Além dessa, todas as demais curvas cinéticas envolvem duas regiões: de nucleação e uma do aumento do cristal. A região de nucleação é geralmente subdividida em dois períodos: período de indução (A) quando o produto não é uma fase cristalina, e período de transição (B), que envolve um pequeno aumento da fase cristalina,

finalmente uma região (C) em que ocorre um rápido e intenso aumento do tamanho do cristal [9].

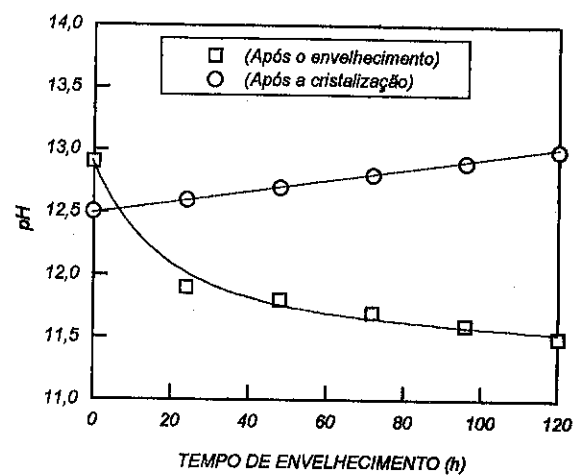


Figura 3 - pH em função do período de envelhecimento para mistura reacional preparada com aerosil 200 e razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,58$ .

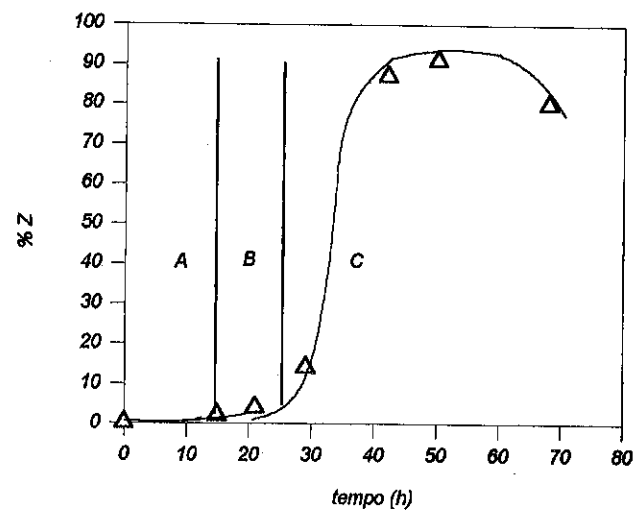


Figura 4 - Curva da cinética típica  $\% Z = f(t)$  envolvendo período de indução (A), período de transição (B), e a região de rápido aumento do cristal (C).

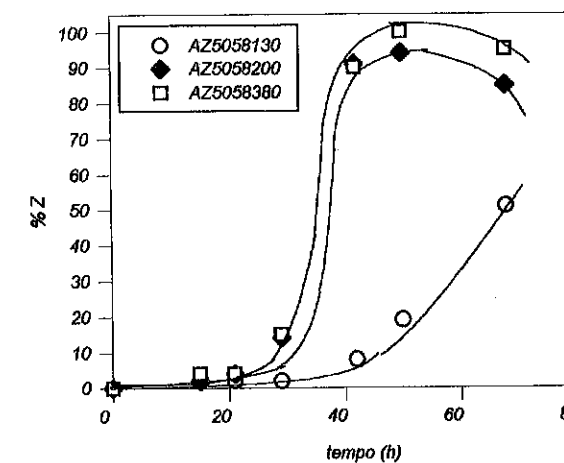


Figura 5 - Curvas de cristalização para ZSM-5 preparada com aerosil (130, 200 e 380) e  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,58$ .

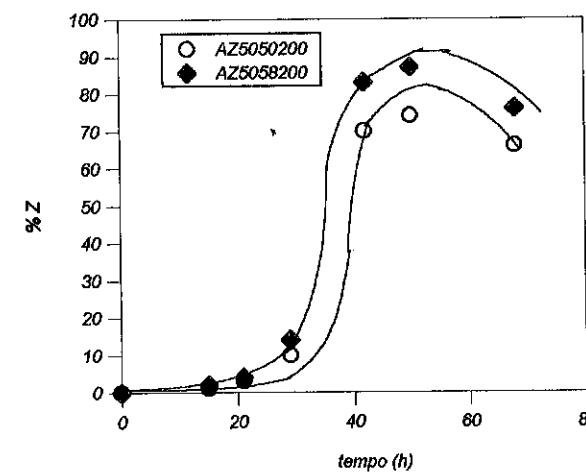


Figura 6 - Curvas de cristalização para a ZSM-5 preparada com aerosil 200 e  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  (0,50 e 0,58).

A figura 5, mostra o estudo das curvas de cristalização para aerosil com diferentes áreas superficiais, onde se trabalhou com a razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  igual a 0,58. Como demonstra o gráfico, o aumento da velocidade de cristalização se dá na ordem crescente do aumento da

área superficial do aerosil, o que é explicado pelo maior contato da sílica com o meio reacional.

A figura 6, mostra o efeito da razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  na cristalização da ZSM-5 : a velocidade de cristalização e o valor máximo da cristalinidade aumentam com basicidade do meio reacional por facilitar a despolimerização da sílica (reação 1).

#### 4- CONCLUSÕES

1 - À medida que se aumenta o período de envelhecimento, é constatada a diminuição da quantidade de aglomerados de cristais e formação de cristais isolados e bem formados.

2 - Através do estudo da curva de cristalização, foi verificado que a síntese utilizando como fonte de silício o aerosil, necessita de um maior período de cristalização com relação ao tri-silicato de sódio (oligômero do orto-silicato de sódio) usado mais comumente nesta síntese.

3 - Quanto maior a área específica do aerosil maior a reatividade, contribuindo para a maior taxa de cristalização e cristalinidade.

4 - A medida que se aumenta a razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  ocorre um ligeiro aumento da cristalinidade da zeólita ZSM-5.

#### 5 - REFERÊNCIAS

- [1] CHANG, C. and SILVESTRI, A. J. *Catal.* 249,47, 1977
- [2] MORGAN, C. *Ind., Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 185, 20, 1981
- [3] BEKKUM, H.V.; FLANIGEN, E.M.; JANSSEN, J.C. (eds), *Introduction to Zeolite Science and Practice, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 1991.
- [4] BARRER, R.M.; DENNY, P.J., *J. Chem. Soc.*, P.983, 1961, *Zeolite Synthesis*, ACS 298, cap.18, Washington, 1989.
- [5] DAI, F.Y. et al, *Chem. Lett.*, P.869, 1988, *Zeolites Synthesis*, ACS 298, cap.18, Washington, 1989.
- [6] ILER, R.K., *The Chemistry of Silica*- New York, J. Wiley e Sons, 1979
- [7] SCHOLLE, K.F. et al, *Applied Catalysis*, p.223, 1985,
- [8] ZHDANOV, S.P., *Adv.Chem. Ser.*, 20, 101, 1971.
- [9] MINTOVA, S.; VALTCHEV et al, *Zeolites*, vol 12, 1992

#### INFLUÊNCIA DA FONTE E DO TEOR DE ALUMÍNIO NA CRISTALINIDADE E NA MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DA ZSM-5

. Marina da Silva Machado<sup>1</sup>  
. Dilson Cardoso<sup>2</sup>

#### RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo verificar a influência da fonte e do teor de alumínio na cristalinidade e na morfologia dos cristais da zeólita ZSM-5, trabalhando-se com misturas reacionais com e sem envelhecimento. Os resultados indicam que quando utilizou-se sulfato de alumínio, os cristais obtidos apresentaram-se na forma de prismas hexagonais. Porém ao utilizar-se aluminato de sódio, a medida que o teor de alumínio diminuiu e submeteu-se as misturas reacionais ao envelhecimento, os cristais passaram de aglomerado de lâminas a paralelepípedos. Foi verificado também que a ZSM-5 obtida a partir do aluminato é muito cristalina, independente do teor de alumínio, e que a cristalinidade da ZSM-5 obtida com sulfato foi menor para o menor teor de alumínio devido a formação de outra fase.

#### ABSTRACT

The objective of present paper is to verify the influence of source and aluminum content in the cristalinity and morphology of ZSM-5 zeolite crystals by working with reaction mixtures with and without aging. The results indicate that using aluminum sulphate, the crystals appeared as in the form of hexagonal prisms. When using sodium aluminate, the crystals had different morphologies: when the aluminum content was decreased and the reaction mixture was aged, the crystals changed from layers agglomerates to parallelepiped. The cristalinity of ZSM-5 zeolite obtained from aluminate is very high for all aluminum contents. On the contrary, the cristalinity of ZSM-5 zeolite with low aluminum content and obtained from aluminum sulphate was lower.

#### 1. INTRODUÇÃO

A zeólita da ZSM-5 se destaca como um catalisador que tem importantes aplicações na indústria devido a uma propriedade que lhe é peculiar: a seletividade de forma. Diversos autores relacionam a para-seletividade com o teor e a distribuição de alumínio nos cristais (1) e com o tamanho do cristal (2) além de outros fatores. Devido também a outras importantes propriedades como a alta estabilidade térmica e a ótima atividade catalítica, a síntese da zeólita ZSM-5 tem sido muito estudada nos últimos 15 anos. Muitos estudos de síntese tem sido realizado nas mais diferentes condições afim de se obter a ZSM-5 com

<sup>1</sup> Aluna Doutorado - PPG-EQ/UFSCar

<sup>2</sup> Professor Titular - DEQ/UFSCar

alta pureza. Foi mostrado em muitos sistemas, que o produto obtido é geralmente depende das fontes utilizadas, sendo que as fontes de alumínio e silício desempenham um papel importante na determinação da fase zeolítica (3). A literatura mostra alguns estudos sobre a influência da fonte de silício na cristalização da zeólita ZSM-5 (4), porém estudos do efeito da fonte de alumínio nos cristais dessa zeólita tem sido limitados. Por isso, o objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do teor e de duas fontes de alumínio diferentes na cristalinidade e na morfologia dos cristais da zeólita ZSM-5. Para isso trabalhou-se com misturas reacionais com diferentes teores de alumínio, com e sem envelhecimento da mistura reacional, utilizando-se como fontes de alumínio o sulfato de alumínio e o aluminato de sódio.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na síntese da zeólita ZSM-5 empregou-se a n-butilamina como direcionador. Utilizou-se o método proposto por Rodrigues que é uma modificação da patente de Rubin et al (5), onde foi realizada uma alteração na ordem de adição dos reagentes para evitar a formação da fase gel de aluminossilicato durante a mistura dos reagentes. Os reagentes utilizados para as sínteses foram: silicato de sódio (Riedel de Haen: 18% Na<sub>2</sub>O; 63% SiO<sub>2</sub>; 18% H<sub>2</sub>O), sulfato de alumínio (Merck: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>).18 H<sub>2</sub>O), aluminato de sódio (Riedel de Haen: NaAlO<sub>2</sub>), n-butilamina (Riedel de Haen: 99%), ácido sulfúrico (Merck: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%).

As relações molares das misturas reacionais estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Relações molares das misturas reacionais

Composição	Razão Molar
Si/Al	30, 50, 100
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	0,28
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	40
Amina/SiO <sub>2</sub>	0,4
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	0,58
Fontes de Al	Sulfato de Alumínio Aluminato de Sódio

Parte das misturas reacionais contendo todos os reagentes necessários foram envelhecidas num banho termostatizado a 40°C durante 1 dia. A outra parte das misturas reacionais foram transferidas para

recipientes de teflon e inseridas em autoclave de aço inoxidável. As autoclaves foram colocadas em uma estufa a 170°C. A cristalização foi realizada sob pressão autógena, sem agitação por 42 horas. As misturas reacionais envelhecidas foram cristalizadas nas mesmas condições por 21 horas. Após o período de cristalização, as autoclaves foram resfriadas em água corrente para interromper a reação e em seguida o conteúdo das mesmas foi filtrado à vácuo, lavado e seco a 120°C por aproximadamente três horas.

As caracterizações das amostras foram feitas por difração de raios-x, utilizando-se um difratômetro Rigaku-Rotaflex Modelo RU-200B, com radiação CuK $\alpha$  e microscopia eletrônica de varredura utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca ZEIS DSM 960.

O tamanho dos cristais apresentados nesse trabalho é a média de dez medidas em cada amostra da maior dimensão dos cristais. A cristalinidade das amostras foi estimada comparando-se a intensidade dos picos com 2 $\theta$  entre 20° e 25° com a de uma amostra padrão, cujo difratograma é mostrado na figura 1.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. CRISTALINIDADE

As amostras sintetizadas utilizando-se como fonte de alumínio o aluminato de sódio, apresentaram difratogramas de raios-x típico da ZSM-5 (figura 1). A porcentagem de ZSM-5 obtida para estas amostras ficou em torno de 100% com e sem envelhecimento da mistura reacional. Para as amostras obtidas com sulfato de alumínio como fonte de alumínio, a porcentagem de ZSM-5 foi aproximadamente 93%, com excesso da amostra com menor porcentagem de alumínio (si/Al = 100) e sem envelhecimento da mistura reacional que ficou em torno de 50% (vide tabela 2). A amostra preparada nessas condições apresentou, além da ZSM-5, uma outra fase identificada como cristobalita (picos com asterístico), como mostra a figura 2. Porém não foi observado a formação de cristobalita quando utilizou-se aluminato de sódio. Então a não formação da cristobalita em relação às sínteses com sulfato, aparentemente indica que os íons aluminato formam mais facilmente núcleos zeolíticos. Quando se usa sulfato de alumínio, este ânion só se forma durante o envelhecimento da mistura reacional.

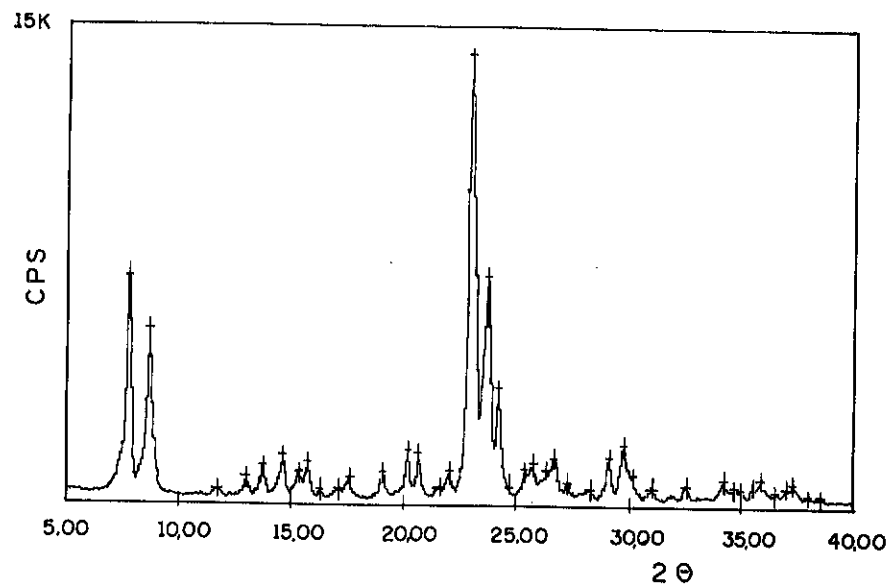


Figura 1 - DRX da zeólita ZSM-5 padrão (Si/Al = 30, 1 dia de envelhecimento e sintetizada com  $\text{NaAlO}_2$ )

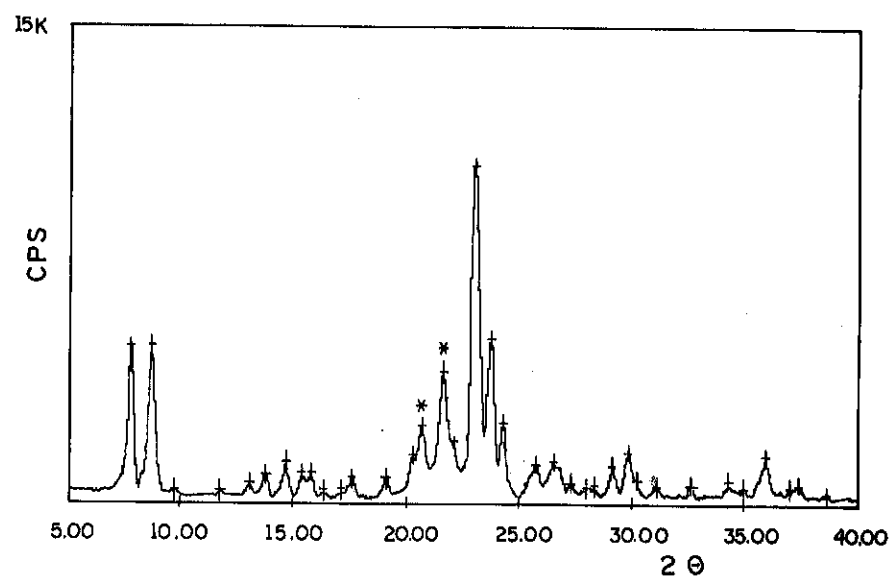


Figura 2 - DRX da zeólita ZSM-5 contaminada com cristobalita (Si/Al = 100, sem envelhecimento e sintetizada com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )

### 3.2. MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

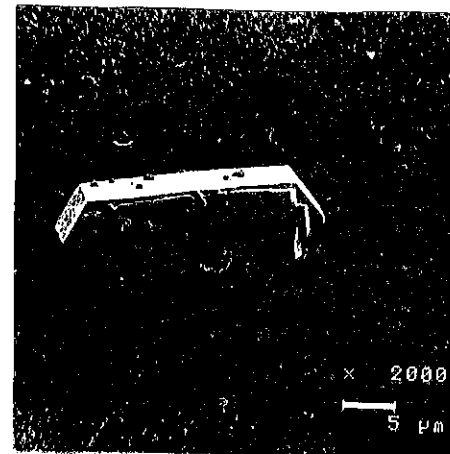
A morfologia dos cristais obtida com sulfato de alumínio apresentou-se na forma de prismas hexagonais independente do teor de alumínio e do envelhecimento da mistura reacional, como mostram as micrografias da figura 3. É interessante observar que os sólidos obtidos com maior teor de alumínio na mistura reacional (vide figura 3) apresentaram-se na forma de monocristais bem formados e não na forma de aglomerados como geralmente é encontrado na literatura (6,7). Porém quando utilizou-se o aluminato de sódio os cristais obtidos apresentaram morfologias diferentes das anteriores conforme figura 4 e tabela 2. Observa-se que a morfologia dos cristais obtidos a partir de misturas reacionais com maior teor de alumínio (Si/Al = 30) apresentou-se na forma de aglomerado de lâminas. A medida que o teor de alumínio diminuiu e submeteu-se a mistura reacional a envelhecimento, os cristais passaram de aglomerados de lâminas a paralelepípedos. É observado também na tabela 4 que para as sínteses com aluminato, o tamanho dos cristais foi menor em relação as sínteses com sulfato, indicando novamente a maior formação de núcleos de zeólitas no primeiro caso. A Tabela 2 indica também que a razão Si/Al na zeólita é geralmente menor que a da mistura reacional, devido a incorporação preferencial do alumínio na estrutura da zeólita, tal como foi encontrado por outros autores (5,8).

Tabela 2 - Propriedades dos cristalitos da ZSM-5.

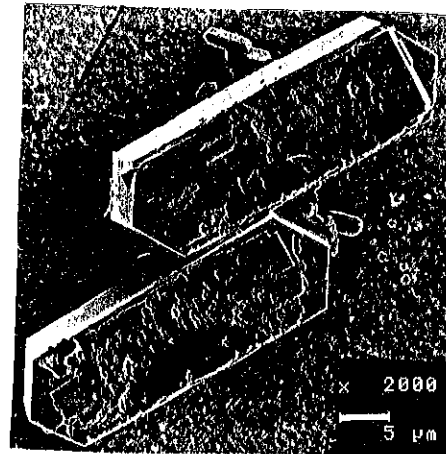
Zeólita	Si/Al		envelhe- cimento (dias)	% ZSM-5	tamanho ( $\mu\text{m}$ )	morfologia
	m	z				
<sup>a</sup> A30	30	-	0	100	*13,7	Aglomerados
A31	30	-	1	100	*6,5	Aglomerados
A50	50	-	0	100	*22,6	Aglomerados
A51	50	-	1	100	9,8	Ovoides
A10	100	-	0	98	19,9	Paralelepípedos
A11	100	-	1	100	8,7	Paralelepípedos
<sup>b</sup> S30	30	-	0	89	11,4	Prisma hexagonal
S31	30	23	1	95	9,6	Prisma hexagonal
S50	50	43	0	92	32,3	Prisma hexagonal
S51	50	41	1	95	14,6	Prisma hexagonal
S10	100	62	0	51	30,0	Prisma hexagonal
S11	100	70	1	93	12,0	Prisma hexagonal

a - sínteses A, com aluminato de sódio \* - diâmetro dos aglomerados  
b - sínteses S, com sulfato de alumínio

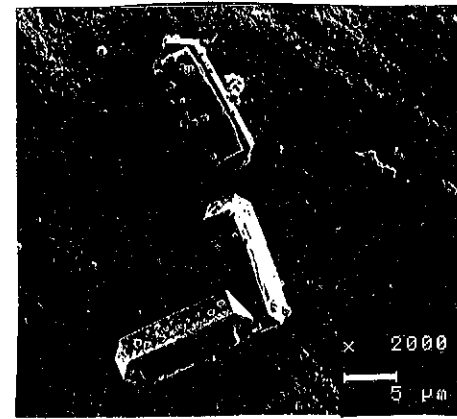




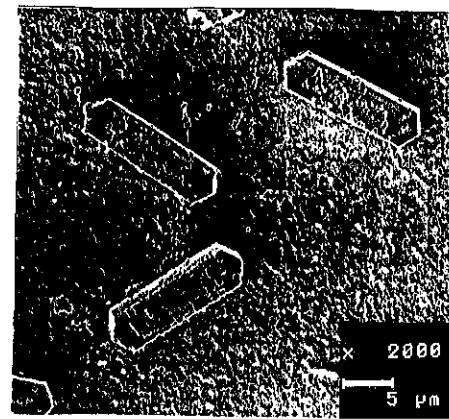
a) Si/Al = 30  
Sem envelhecimento



b) Si/Al = 50  
Sem envelhecimento

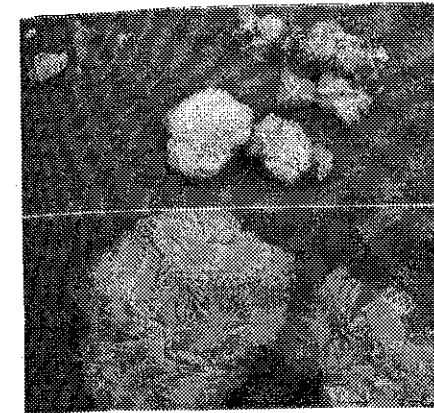


c) Si/Al = 30  
envelhecimento 1 dia

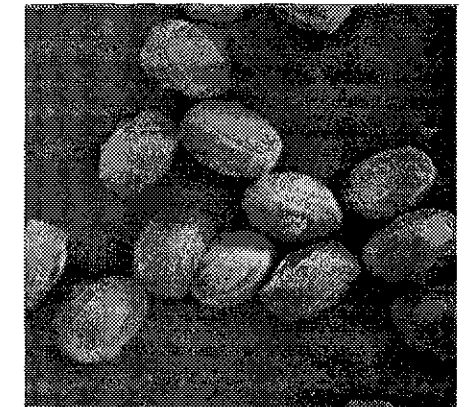


d) Si/Al = 100  
envelhecimento 1 dia

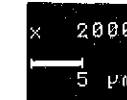
Figura 3 - Micrografias da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al na mistura reacional e usando sulfato de alumínio como fonte de alumínio



a) Si/Al = 50  
Sem envelhecimento



b) Si/Al = 50  
envelhecimento 1 dia



c) Si/Al = 100  
Sem envelhecimento



d) Si/Al = 100  
envelhecimento 1 dia

Figura 4 - Micrografias da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al na mistura reacional e usando aluminato de sódio como fonte de alumínio (ampliação 2000 x)

## 4. CONCLUSÃO

A alteração na fonte de alumínio acarretou mudanças na morfologia dos cristais da ZSM-5. A alta cristalinidade, o menor tamanho de cristal e a não formação de outra fase para o menor teor de alumínio (Si/Al = 100) em relação as sínteses com sulfato de alumínio, indicam que o aluminato forma mais facilmente núcleos zeolíticos, possivelmente devido ao fato de que nas sínteses com sulfato de alumínio, o pH da mistura reacional não é suficientemente alto para formar o aluminato de sódio a partir do hidróxido de alumínio formado quando mistura-se fontes de silício e alumínio.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro e ao Eng<sup>o</sup> Alberto Moreira Júnior do DEMA/UFSCar pelas micrografias digitalizadas em MEV.

## 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- (1) KAEDING, W.W., HOLLAND, R.E., Shape selective reactions with zeolite catalysts VI. Alkylation of benzene with propene to produce cumene. *J.Catal.* vol. 109, p.212-216, 1988.
- (2) JAHN, S.L., CARDOSO, D., Para-seletividade II: Influência da razão Si/Al e tamanho dos cristalitos da ZSM-5 na metilação do tolueno. 4<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise, 1987.
- (3) SZOSTAK, R. Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification. 1989.
- (4) MOSTOWICZ, R. and SAND, L.B., Crystallization of ZSM-5 with relatively high  $(Me_2/n)_2O(TPA)_2$  reactant ratios. *Zeolites*, vol.2, p.143-146, 1982.
- (5) RODRIGUES, M.G.F. e CARDOSO, D., Síntese da ZSM-5 sem formação da fase gel e sua atividade na alquilação do tolueno com metanol. São Carlos, UFSCar, 1992. (Dissertação).
- (6) JAHN, L.S., CARDOSO, D., Para-seletividade I: Síntese da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al e tamanho dos cristalitos. 4<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise, 1987.
- (7) MOSTOWICZ, R. and BERAK, J.M., Factors Influencing the crystal morphology of ZSM-5 type zeolites, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.: Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and application*. Yugoslavia, vol. 24, p.65-72, 1985.
- (8) GOMES, E.L., CARDOSO, D., Influência do tamanho dos cristalitos da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al constante no desproporcionamento do etilbenzeno, São Carlos, UFSCar, 1991 (Dissertação).

Roberto Carlos Pontes Bittencourt<sup>1</sup>  
Yiu Lau Lam<sup>2</sup>  
Cláudio José de Araújo Mota<sup>2</sup>

## RESUMO

A seletividade obtida para compostos aromáticos na conversão de n-hexano a 400 °C foi: Zn-La-ZSM-5 > Zn-H-ZSM-5 > H-ZSM-5 e Ga-La-ZSM-5 ≅ Ga-H-ZSM-5 > H-ZSM-5. Estas diferenças podem ser explicadas considerando-se a participação de espécies de Zn na desidrogenação de intermediários alifáticos.

## ABSTRACT

The selectivity for aromatic compounds in the transformation of n-hexane at 400 °C, over different catalyst, was Zn-La-ZSM-5 > Zn-H-ZSM-5 > H-ZSM-5 and Ga-La-ZSM-5 ≅ Ga-H-ZSM-5 > H-ZSM-5. These differences can be explained by the dehydrogenation of aliphatics compounds over Zn compounds.

## 1. INTRODUÇÃO

A aromatização de parafinas e olefinas, de 2 a 6 átomos de carbono, tem despertado grande interesse como fonte adicional de aromáticos ou de gasolina de alta octanagem. Como exemplos de processos comerciais, têm-se: a - Cyclar da BP/UOP, convertendo propano e butanos sobre catalisador zeolítico contendo gálio [1] e b- M2-Forming da Mobil Oil, para a conversão de olefinas/parafinas sobre zeólita do tipo ZSM-5 [2].

A promoção de zeólitas do tipo ZSM-5 com diversos elementos, tais como Pt[3,4], Zn[5-10], Ga[11-17], Cu[18], Ni[19] ou Ag[20], tem sido intensivamente investigada para a aromatização de parafinas e olefinas leves, sendo que Zn e Ga proporcionam elevados rendimentos para aromáticos [21]. Bem menos estudado é o papel da acidez da zeólita. Mole e colaboradores[5] observaram a mesma distribuição de produtos na conversão de propano sobre Zn-H-ZSM-5 contendo 0.71 e 2.32 %p/p de Al. No entanto a conversão é menor para a amostra contendo menor teor de Al. Por sua vez, tem sido relatado que a introdução de Zn<sup>++</sup> reduz o número de sítios ácidos fortes de Bronsted e aumenta o número de sítios ácidos de Lewis [10], enquanto que a troca iônica, ou a impregnação com Ga, pouco afeta a acidez de Bronsted [10,14].

Existem numerosas evidências de que a aromatização de parafinas e alquenos sobre M-H-ZSM-5 (M=Ga, Zn) procede segundo um mecanismo bifuncional [5-17]. No mecanismo, entretanto, os sítios ácidos podem participar de todas as etapas da reação, sendo a sua participação relativa dependente de vários fatores, tais como: carga, temperatura, acidez, tipo e teor do promotor, etc. A formação de compostos aromáticos pode ocorrer nos sítios metálicos por desidrogenação de compostos intermediários, ou por transferência de hidrogênio nos sítios ácidos [5-17]. A formação de compostos aromáticos via reações de transferência de hidrogênio, e as reações de craqueamento de intermediários, ambas ocorrendo sobre os sítios ácidos, são indesejadas, pois contribuem para a redução da seletividade para aromáticos devido à formação de parafinas leves. A minimização destas reações indesejáveis, pela modificação da acidez, pode propiciar um ganho em seletividade a aromáticos. O presente trabalho investiga o efeito ocasionado pela modificação da acidez da zeólita ZSM-5 trocada com La e promovidas com Ga ou Zn para a aromatização do n-hexano.

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, PETROBRÁS/CENPES

<sup>2</sup> Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES

## 2. EXPERIMENTAL

As zeólitas ZSM-5 foram sintetizadas com o uso de silicato de sódio (ICI), sulfato de alumínio (VETEC) e brometo de tetra-propil-amônio (MERCK) em meio aquoso. A composição do gel reacional em base molar foi:  $Al_2O_3 = 1/45$ ,  $SiO_2=1$ ,  $OH=0.25$ ,  $TPA^+=0.2$  e  $H_2O=32$ . A razão  $SiO_2/Al_2O_3$  de todas as amostras testadas foi de 30. Os maiores detalhes foram relatados anteriormente [18]. A calcinação para a retirada do direcionador foi efetuada em leito fino com secagem a  $150^\circ C$  por 30 minutos, seguida de calcinação a  $550^\circ C$  por 5 h. A troca iônica, para a obtenção da forma H-ZSM-5, foi efetuada com solução de  $NH_4Cl$  (VETEC) a 6%p/p, sob refluxo e agitação por 2 horas. Foram efetuadas 3 trocas sucessivas. Ao término da última troca, as zeólitas foram lavadas com água desmineralizada e secas a  $100^\circ C$  por 24 h. A forma La-ZSM-5 foi obtida pela troca iônica da forma Na-ZSM-5 com solução de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (VETEC) a 10%, sob refluxo por 6 horas, seguida de lavagem com água desmineralizada e secagem a  $110^\circ C$  por 24h. As formas Zn-H-ZSM-5 e Ga-H-ZSM-5 foram obtidas por troca iônica seguida de impregnação da forma H-ZSM-5, com o uso de solução aquosa de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (MERCK) e  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (Aldrich) respectivamente. Após a troca iônica seguida de impregnação, os catalisadores foram calcinados a  $500^\circ C$  por 4,5 h. As formas Zn-La-ZSM-5 e Ga-La-ZSM-5 foram obtidas por impregnação incipiente da forma La-ZSM-5, seguida de calcinação a  $500^\circ C$  por 4,5 h. O teor de Zn e o de Ga nos catalisadores foi de 1.0 e 1.1 %p/p, respectivamente.

O craqueamento do n-hexano (VETEC, 99.4%, 2-metil-pentano, 3-metil-pentano e metil-ciclopentano como impurezas) foi conduzido em unidade de micro-atividade, com o uso de saturador mantido a  $0^\circ C$  e nitrogênio como gás de arraste. Os testes foram conduzidos à pressão atmosférica e temperatura de  $400^\circ C$ . A velocidade espacial foi variada de forma a se obter uma ampla faixa de conversão. Para minimizar a desativação dos catalisadores, o reator era purgado com  $N_2$  durante as análises cromatográficas. A análise do efluente foi realizada por cromatografia gasosa acoplada em linha com a unidade. A constante aparente da taxa foi obtida considerando-se cinética de 1º ordem.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra os valores de atividade relativa, considerando-se que a zeólita H-ZSM-5 tenha atividade = 100. Podemos ver que nas condições testadas, a introdução de Zn ou Ga não afeta significativamente a atividade, tanto da zeólita na forma H-ZSM-5, quanto na forma La-ZSM-5. Por sua vez a introdução de La, reduz significativamente a atividade para o craqueamento do n-hexano. Uma vez que a introdução de La [25] ou Na[26] não ocasiona restrições difusionais ao n-hexano, podemos concluir que a introdução de La reduz a acidez do catalisador e conseqüentemente a sua atividade de craqueamento [24].

A atividade de craqueamento do n-hexano pouco se altera com a introdução de Ga (tabela 1), tendo o mesmo sido observado anteriormente [7,16]. Por outro lado, vários autores mostram que a atividade de conversão do propano à  $500-530^\circ C$  [13,15] ou do etano a  $600^\circ C$  [10], é significativamente aumentada pela introdução de pequenos teores de Ga [13,15]. Estes resultados mostram uma maior participação dos sítios ácidos sobre os sítios desidrogenantes do Ga, na etapa inicial de ativação do n-hexano, quando comparada à participação na ativação de parafinas C2-C3. Esta conclusão é suportada por resultados da literatura: a- n-hexano craqueia mais facilmente do que propano [24,27]; b- a energia de ativação para o craqueamento do propano ou a sua desidrogenação a propano são similares sobre Ga-H-ZSM-5 (25.9 Kcal/mol e 24.7 Kcal/mol, respectivamente) [28].

A introdução de Zn pouco afetou a atividade de craqueamento do n-hexano (tabela 1), condizente com as observações de Arroyo e colaboradores [29] que não observaram um efeito promotor na atividade de craqueamento do n-hexano a  $470^\circ C$  sobre ZnO/Y. Por sua vez, Kanai e Kawata [6] obtiveram um aumento da constante aparente de reação para a conversão do n-hexano a  $500^\circ C$ , com a promoção de H-ZSM-5 com ZnO. Estes fatos indicam que o efeito

promotor do Zn é função da temperatura de trabalho, a temperaturas mais baixas a participação relativa dos sítios ácidos na ativação da parafina é maior.

Forma	H-Z	La-Z	Zn-H-Z	Zn-La-Z	Ga-H-Z	Ga-La-Z
Ativ. relativa	100	3.1	105	2.1	101	3.3

Tabela 1: Atividade relativa para as diversas zeólitas ZSM-5 testadas no craqueamento do n-hexano a  $400^\circ C$  e 1 atm. Ga= 1.1%p/p e Zn=1.0%p/p. Zeólita H-ZSM-5 (H-Z) tomada como tendo atividade = 100 u.a. ( $SiO_2/Al_2O_3 = 30$ )

As figuras de 1 a 9 mostram a distribuição de produtos da reação do n-hexano sobre H-ZSM-5 e La-ZSM-5. Comparativamente, a forma La-ZSM-5 apresenta uma maior formação de propeno, butenos, metano e etano; e uma menor formação de eteno,  $C_5^+$ , propano e butanos. Nas condições testadas a fração aromática foi pouco afetada. Essas variações, no entanto, se reduzem com o aumento da conversão. Estes resultados são explicados considerando-se que a introdução de La em ZSM-5 favorece o mecanismo de craqueamento protolítico sobre o mecanismo de craqueamento bimolecular de transferência de hidrogênio [24]. Por apresentar uma menor atividade de craqueamento (tabela 1), e por esse craqueamento ser mais seletivo para a produção de propeno e butenos (fig. 1-9), que são considerados intermediários na aromatização de alcanos leves sobre M-H-ZSM-5 [5-18], a forma La-ZSM-5 se apresenta mais promissora do que a forma H-ZSM-5, para a aromatização de alcanos sobre M-ZSM-5. Para verificar esta hipótese foram testados Ga e Zn sobre H e La-ZSM-5.

A introdução de Zn, tanto na forma H-ZSM-5 quanto na forma La-ZSM-5, eleva significativamente a seletividade a aromáticos (figuras 10), além de aumentar a formação de metano, etano e eteno, e reduzir a seletividade para propano, butanos, propeno, butenos e  $C_5^+$  (fig.10-18). Estas modificações são consistentes com a participação de espécies de Zn na desidrogenação de intermediários olefinicos a compostos aromáticos, elevando a sua seletividade [5-10]. Sobre os sítios ácidos o mecanismo de formação de aromáticos ocorre por transferência de hidrogênio, produzindo parafinas indesejáveis. Comparando-se as formas Zn-H-ZSM-5 e Zn-La-ZSM-5, podemos observar que a troca prévia com La elevou significativamente a seletividade para aromáticos, além de aumentar a seletividade para olefinas (eteno, propeno e butenos), acarretando por outro lado, uma redução da formação de parafinas leves (propano e butanos).

A distribuição dos produtos nas zeólitas contendo Ga é mostrada nas figuras 1 a 9. A promoção da forma H-ZSM-5 com 1.1 % de Ga, acarretou uma modificação na seletividade aos diversos produtos similar à modificação com 1.0% de Zn sobre H-ZSM-5 (figuras 1-9); ou seja, um aumento marcante na seletividade a aromáticos e uma acentuada redução na seletividade de olefinas ( $C_3^+$ ,  $C_4^+$ ) e parafinas ( $C_3$ - $C_4$ ). Quando comparamos o efeito da presença de La, nós podemos observar que as formas Ga-La-ZSM-5 e Ga-H-ZSM-5 apresentam seletividade para aromáticos similares (figura 1), embora a introdução de La tenha propiciado uma maior formação de propeno, butanos e metano, e uma redução de butenos, propano e  $C_5^+$  (figuras 1-9). O efeito da presença de La no sistema contendo Ga se mostra assim, diverso do observado no sistema contendo Zn, onde se nota uma maior formação de aromáticos com a introdução de La (figura 10). O efeito distinto na distribuição de produtos, observado com a promoção de La nos sistemas contendo Ga e Zn, pode estar ocorrendo devido a modificações no mecanismo reacional.

Segundo Kanai e Kanata [6], a conversão de n-hexano sobre ZnO/H-ZSM-5 procede segundo o mecanismo mostrado na figura 20. A primeira etapa de craqueamento do n-hexano pode ocorrer via a formação de intermediários hexenos sobre os sítios desidrogenantes do ZnO (rota A), ou craqueando diretamente sobre os sítios ácidos (rota B). As pequenas olefinas formadas na 1ª etapa se oligomerizam nos sítios ácidos e a seguir se convertem a aromáticos, seja sobre os sítios ácidos por transferência de hidrogênio, ou sobre os sítios desidrogenantes do ZnO.

FIG.1 - AROMÁTICOS

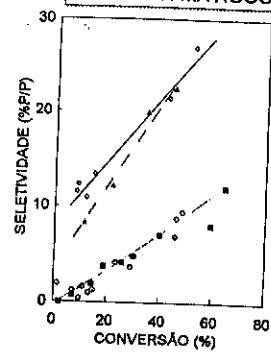


FIG.2 - C5+

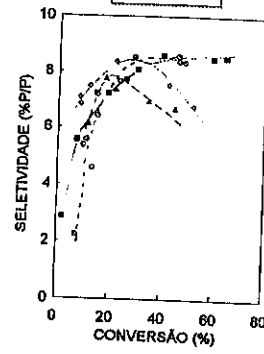


FIG.3 - BUTENOS

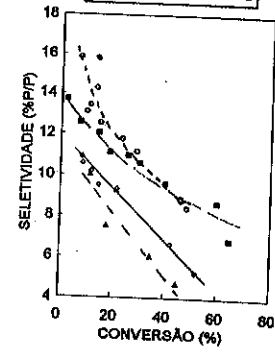


FIG.4 - BUTANOS

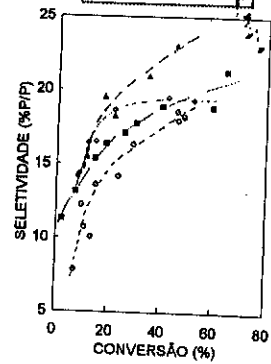


FIG.5 - PROPANO

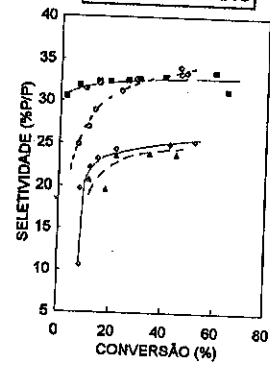


FIG.6 - PROPENO

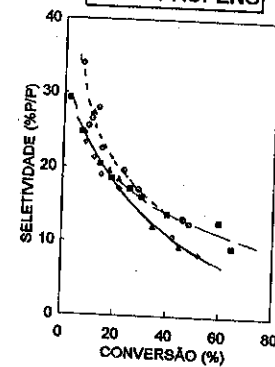


FIG.7 - ETANO

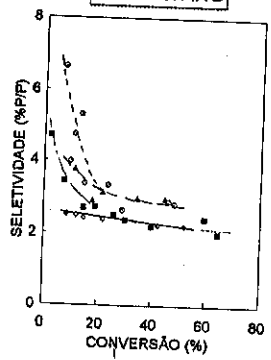


FIG.8 - ETENO

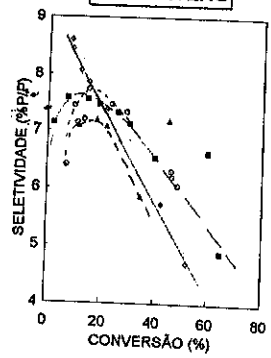
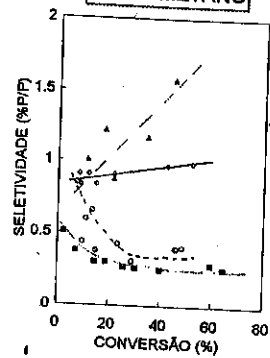


FIG.9 - METANO



FIGURAS 1 - 9 : CONVERSÃO DE N-HEXANO A 400 C

(■) HZSM5 (○) LaZSM5 (◇) GaHZSM5 (▲) GaLaZSM5

FIG.10 - AROMÁTICOS

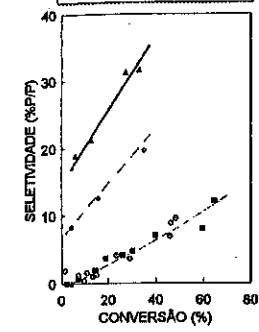


FIG.12 - C5+

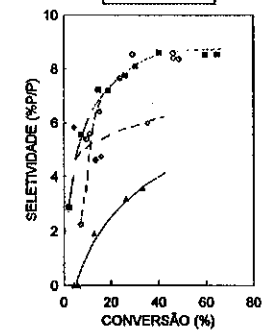


FIG.13 - BUTENOS

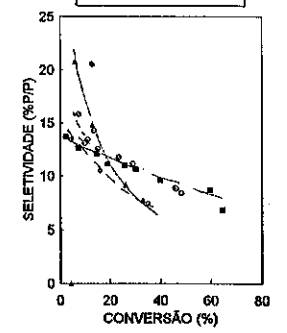


FIG.14 - BUTANOS

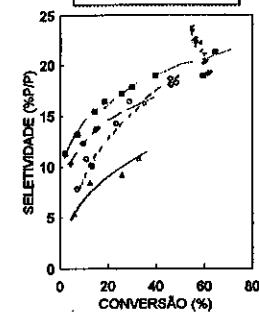


FIG.15 - PROPANO

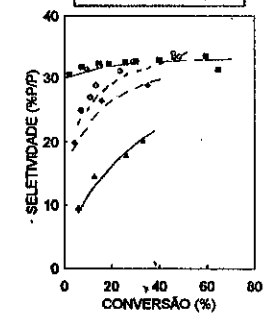


FIG.16 - PROPENO

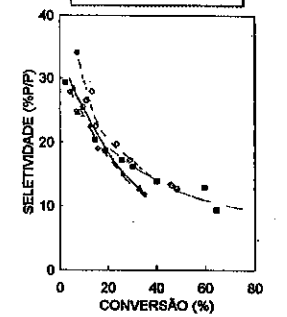


FIG.17 - ETANO

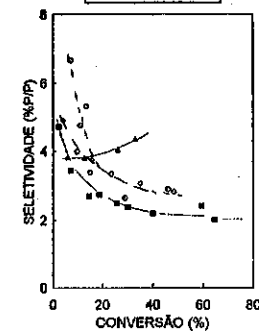


FIG.18 - ETENO

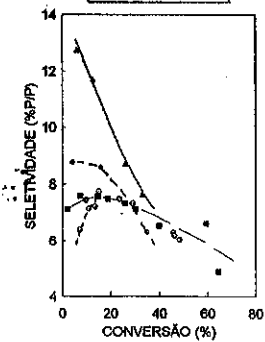
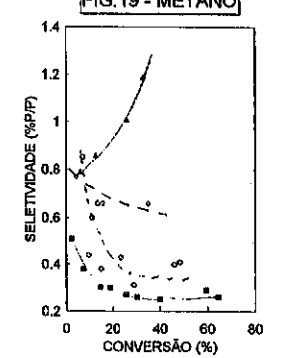


FIG.19 - METANO



FIGURAS 10 - 19 : CONVERSÃO DE N-HEXANO A 400 C

(■) HZSM5 (○) LaZSM5 (◇) ZnHZSM5 (▲) ZnLaZSM5

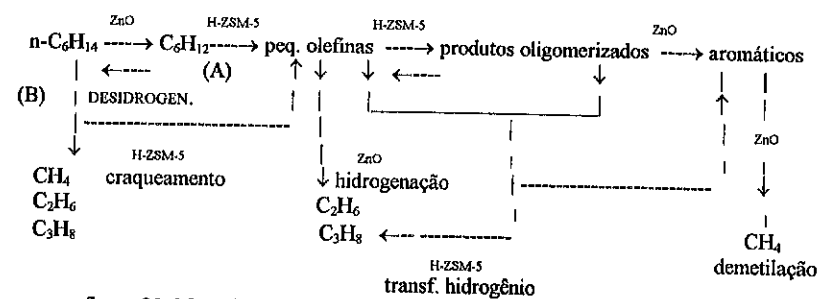


figura 20: Mecanismo reacional do n-hexano sobre ZnO/H-ZSM-5 [6]

A maior formação de butenos e eteno sobre Zn-La-ZSM-5, verificada para conversões menores do que 20% (figuras 1-9), pode ser explicada considerando-se as duas possibilidades para a 1ª etapa do mecanismo da figura 20: A- O n-hexano é inicialmente convertido a hexeno sobre os sítios do ZnO, seguindo-se o seu craqueamento para olefinas e B- O n-hexano é diretamente craqueado sobre os sítios ácidos formando, além de olefinas, parafinas indesejáveis. Sobre Zn-La-ZSM-5 tem-se predominantemente a rota A, ou seja, forma-se o hexeno que craqueia preferencialmente para butenos e eteno. Esta predominância de rota se deve provavelmente a redução da acidez da zeólita ocasionada pela introdução de La., levando a um aumento da razão entre os sítios desidrogenantes (ZnO)/sítios ácidos. O favorecimento do craqueamento do n-hexano seletivamente a olefinas (butenos + eteno), contribui para a maior seletividade a aromáticos observado sobre Zn-La-ZSM-5, uma vez que as olefinas são compostos intermediários no mecanismo reacional [5-18]. Com o uso de Ga, por sua vez, não se observa o aumento das frações butenos e etenos, indicando uma menor participação do Ga na desidrogenação inicial do n-hexano a hexenos.

O motivo para que no sistema contendo Zn, a introdução de La proporcione um aumento significativo na seletividade para aromáticos, enquanto que, no sistema contendo Ga, este efeito não seja observado, pode estar associado a diferentes mecanismos de formação de aromáticos sobre Zn-ZSM-5 e Ga-ZSM-5, nas condições testadas. O aumento da seletividade para aromáticos na conversão de parafinas leves, observado com a promoção de H-ZSM-5 com Ga ou Zn, ocorre devido às propriedades desidrogenantes destes elementos, que propiciam a desidrogenação de intermediários naftênicos a aromáticos e H<sub>2</sub> [6,10-18], enquanto sobre H-ZSM-5, a formação de aromáticos ocorre unicamente através de reações de transferência de hidrogênio, produzindo parafinas indesejáveis e sem a produção de H<sub>2</sub> [21]. Por sua vez, Naccache e colaboradores [11,22,28], sugerem que não é necessária a etapa de ciclização sobre os sítios ácidos para formar compostos naftênicos. Estes autores observaram que Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 500 °C, promove a formação de aromáticos a partir de n-hexeno, 1,5-hexadieno e ciclohexano, propondo então que espécies de Ga possam atuar na desidrogenação de oligômeros, formando di e tri-olefinas, com os trienos ciclizando rapidamente por reações térmicas em fase gasosa [11,22,28]. Estes resultados são conflitantes com os obtidos por Gnep e colaboradores [13], que estudando a conversão de 1-hexeno, 1-hepteno, metil-ciclohexano e metil-ciclohexeno sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 530 °C, não observaram formação de aromáticos a partir de 1-hexeno ou 1-hepteno. Ono e colaboradores [7,9] também sugerem que espécies Zn possam ser efetivas para a aromatização de olefinas, não sendo necessária etapas de ciclização ocorrendo sobre os sítios ácidos.

Os diferentes resultados obtidos com a introdução de La nos sistemas contendo Zn e Ga, podem ser racionalizados considerando-se que espécies de Zn estão atuando na desidrogenação

de intermediários olefinicos, com estes intermediários se aromatizando térmicamente, sem que haja necessidade de etapas de ciclização sobre os sítios ácidos. O mesmo não estaria ocorrendo com as amostras contendo Ga, onde a seletividade a aromáticos estaria limitada pela necessidade de ciclização dos oligômeros a compostos naftênicos. Alguns dados da distribuição de produtos sustentam esta hipótese:

A- Sobre Zn-La-ZSM-5 há uma maior formação de butenos e eteno, não verificada sobre Ga-La-ZSM-5. Esta maior formação de butenos e eteno é indicativa de uma atividade desidrogenante de espécies de Zn na conversão de n-hexano a hexeno, seguindo-se o seu craqueamento sobre os sítios ácidos.

B- Sobre Zn-La-ZSM-5 observa-se uma maior formação de benzeno a baixas conversões (figura 21). Como a formação de benzeno sobre os sítios ácidos é desfavorecida devido a ciclização envolver a formação de íons carbênio instáveis [3,5], a sua maior formação sobre Zn-La-ZSM-5 indica uma ação desidrogenante de espécies de Zn. Sobre Zn-H-ZSM-5 não se observa este efeito devido a maior participação dos sítios ácidos no mecanismo de craqueamento. Podemos supor que espécies de Zn estejam desidrogenando hexeno a hexadienos e hexatrienos, com estes ciclizando térmicamente, como proposto por Naccache e colaboradores [11,22,28] para espécies Ga.

Com a redução da acidez provocada pela introdução de La, os intermediários oléfínicos (C6+) teriam tempo de vida para serem desidrogenados sobre espécies Zn a compostos di e tri-oléfínicos. A ciclização térmica das triolefinas propiciaria um aumento da seletividade a aromáticos. O mesmo não estaria ocorrendo com compostos de Ga, provavelmente devido a menor potência desidrogenante destes compostos de Ga na temperatura de teste (400 °C); no entanto a temperaturas mais elevadas (500-550°C) é de se esperar o mesmo efeito promotor do La sobre o sistema Ga-ZSM-5 em virtude do aumento da atividade de desidrogenação. Testes neste sentido estão sendo realizados.

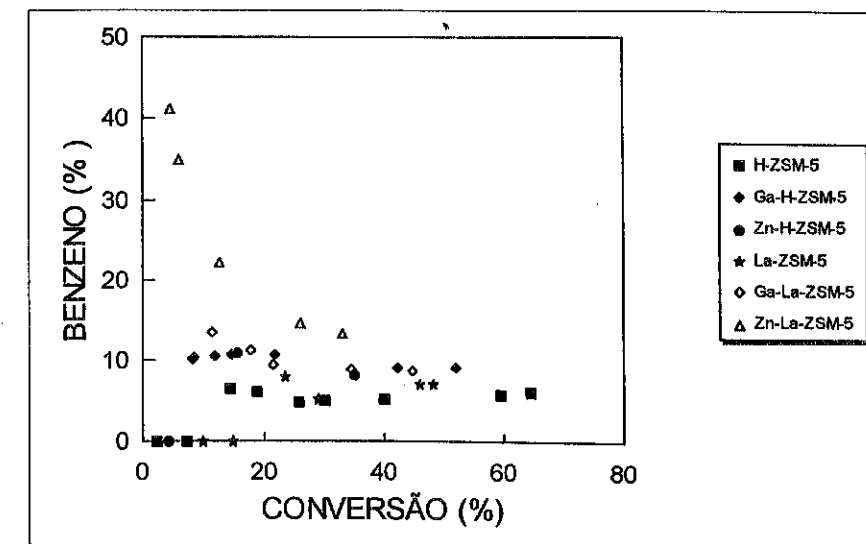


Fig. 21: Distribuição percentual do benzeno na fração aromática obtida no craqueamento do n-hexano a 400 °C.

#### 4. CONCLUSÕES

A redução da acidez da zeólita ZSM-5 pela introdução de La, permite obter uma maior seletividade a aromáticos na conversão de parafinas sobre Zn-ZSM-5, o mesmo não ocorre sobre Ga-ZSM-5. Este efeito provavelmente se deve a propriedades desidrogenantes de espécies de Zn sobre compostos alifáticos.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. Chen, N.Y. e Yam, T.Y., Ind. Eng. Chem. Process. Dev., 25, (1986), 151-155.
2. Doolan, P.C. e Pujado, P.R., Hydroc. Processing, setembro, (1989), 72-76.
3. Gnep, N.S., Doyemet, J.Y., Seco, A.M., Ribeiro, F.R. e Guisnet, M., Applied Catalysis, 35 (1987), 93-108.
4. Engelen, C.W.R., Wolthuizen, J.P. e Hoof, J.H.C.V., Applied Catalysis, 19, (1985), 153-163.
5. Mole, T. e Anderson, J.R., Applied Catalysis, 17, (1985), 141-154.
6. Kanai, J. e Kawata, N., Journal of Catalysis 114, (1988), 284-290.
7. Ono, Yoshio, Kitagawa, H. e Sendoda, Y., Sekiyu Gakkaishi, 30, (2), (1987), 77-88.
8. Mao, R.L.V. e Dufresne, L., Applied Catalysis, 52, (1989), 1-18.
9. Shibata, M., Kitagawa, H., Sendoda, Y. e Ono, Y., Studies in Surface Science and Catalysis, 28, (1986), 717-724.
10. Yakerson, V.I., Vasina, T.V., Lafer, L.I., Sytnyk, V.P., Dykh, G.L., Mokhov, A.V., Bragin, O.V. e Minachev, Kh.M., Catalysis Letters, 3, (1989), 339-346.
11. Meriaudeau, P. e Naccache, C., Journal of Molecular Catalysis, 50, (1989), L7-L10.
12. Gnep, N.S., Doyemet, J.Y. e Guisnet, M., Studies in Surface Science and Catalysis, (1988), 153-162.
13. Gnep, N.S., Doyemet, J.Y. e Guisnet, M., Journal of Molecular Catalysis, 45 (1988), 281-284.
14. Sirokman, G., Sendoda, Y., Ono Y., Zeolites, 6, (1986), 299-303.
15. Kitagawa, H., Sendoda, Y., e Ono, Y., Journal of Catalysis, 101, (1986), 12-18.
16. Gnep, N.S., Doyemet, J.Y., Seco, A.M., Ribeiro, F.R. e Guisnet, M., Applied Catalysis, 43 (1988), 155-166.
17. Kanai, J. e Kawata, N., Applied Catalysis, 55 (1989), 115-122.
18. Bittencourt, R.C.P., Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, (1990).
19. Ihm, S.K., Yi, K.H. e Park, Y.K., Studies in Surface Science and Catalysis, 84C, (1994), 1765-72.
20. Ono, Y., Osako, K. et alii, Studies in Surface Science and Catalysis, 84C (1994), 1773-80.
21. Scurrill, M.S., Applied Catalysis, 32, (1987), 1-22.
22. Meriaudeau, P., Sapaly, G. e Naccache, C., Studies in Surface Science and Catalysis, 49, (1989), 1423-1429.
23. Inui, T., Makino, Y., Okazumi, F. e Miyamoto, A., Studies in Surface Science and Catalysis, 487-494.
24. Bittencourt, R.C.P. Lam, Y.L. e Mota, C.J.A. Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise (trabalho submetido).
25. Hartford, R.W., Kojima, M. e O'Connor, C.T., Ind. Eng. Chem. Res., 28, (1989), 1748-1752.
26. Anderson, J.R., Fogar, K., Mole, T., Rajadhyaksha, R.A e Sanders, J.V., J. Catalysis, 58, (1979), 114-130.
27. Sendoda, Y. e Ono, Y., Zeolites, 8, (1988), 101-105.
28. Hamid, S.B.A., Derouane, E.G., Meriaudeau, P., Naccache e Yarmo, M.A., Studies in Surface Science and Catalysis, 84, (1994), 2335-2344.
29. Arroyo, P.A., Aguiar, E.F.S. e Monteiro, J.L.F., Anais do 6º Seminário Brasileiro de Catálise, (1991), 9-16.

#### 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

#### OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR Mn<sup>III</sup>(salen)Cl

. Maria de Fátima T. Gomes<sup>1</sup>  
. Octavio A. C. Antunes<sup>2</sup>

#### RESUMO

O complexo de manganês(III) do ligante salen, [N,N'-etilenobis(salidenoaminato)], provou ser um catalisador efetivo para a oxidação de limoneno,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno usando iodobenzeno como oxidante terminal. De acordo com as análises de CG-EM e CG-IV, a oxidação do limoneno forneceu *cis* e *trans*-1,2-epóxi-limoneno, carvona e  $\alpha$ ,4-dimetil-1-acetaldeído-3-cicloexeno; a oxidação do  $\alpha$ -pineno conduziu a 2,3-epóxi-pinano, pinocanfona e mirtenol, e a oxidação do  $\beta$ -pineno forneceu mirtanal e 2,10-epóxi-pinano. O sistema catalítico foi seletivo para epóxidos.

#### ABSTRACT

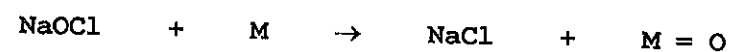
Cationic manganese (III) complex of the salen ligand [N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)] was proved to be an effective catalyst for the oxidation of limonene,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene with iodobenzene as the terminal oxidant. According to GC-MS and GC-IR analyses the oxidation of limonene furnished *cis* and *trans*-1,2-epoxy-limonene, carvone and  $\alpha$ ,4-dimethyl-1-acetaldehyde-3-cyclohexene. The oxidation of  $\alpha$ -pinene led to 2,3-epoxy-pinane, pinocampone and myrtenol, and the oxidation of  $\beta$ -pinene gave 2,10-epoxy-pinane and myrtanal. The catalytic system was selective for epoxides.

#### 1. INTRODUÇÃO

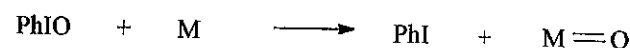
Complexos de bases de Schiff dos íons Cr(III)<sup>(1)</sup>, Mn(III)<sup>(2)</sup> e Fe(III)<sup>(3)</sup> têm demonstrado ser cataliticamente ativos para a epoxidação de olefinas. Nesses sistemas, o oxidante ativo é a espécie M=O, gerada no processo pela oxidação da forma reduzida do catalisador por um oxidante terminal, como por exemplo, RO<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hipocloritos, óxidos de aminas, iodobenzeno (PhIO), etc.

<sup>1</sup> Mestre em Química (IME) e aluna de Doutorado do I Q da UFRJ.

<sup>2</sup> Doutor em Química (UFRJ) e Professor Adjunto do I Q da UFRJ.



Com respeito a esse mecanismo de transferência de oxigênio, Groves e colaboradores<sup>(4)</sup> introduziram o conceito de oxigênio "ricochete", para explicar o fenômeno do átomo de oxigênio ser transferido sucessivamente do oxidante terminal para o catalisador e deste para a olefina.



Em nosso estudo, os monoterpenos foram escolhidos como substratos por serem olefinas largamente distribuídas na natureza. Limoneno (principal constituinte do óleo essencial de laranja) e pinenos (principais constituintes do óleo essencial de coníferas, ex. pinheiros) ao serem oxidados podem conduzir a produtos de grande interesse na indústria química.

## 2. EXPERIMENTAL

As análises cromatográficas por coinjeção de amostras autênticas de produtos foram realizadas num HP 5790, com detector de ionização por chama, em uma coluna capilar SE-54 (20 m x 0,32 mm x 0,3 μm). Hidrogênio foi usado como gás de arraste. A vazão de gás na coluna foi de 2,5 ml/min e as amostras foram injetadas com uma taxa de divisão de 1:20. Os espectros de massas foram obtidos em um sistema CG-EM, modelo HP 5987-A, sob impacto de feixe eletrônico a 70 eV. A análise cromatográfica por CG-EM foi realizada em uma coluna capilar SE-54 (20 m x 0,32 mm x 0,3 μm). Os espectros no IV foram obtidos em um sistema CG-IV, modelo HP 5965-A. A região analisada ficou compreendida entre 4000 e 750 cm<sup>-1</sup>. A análise cromatográfica por CG-IV foi realizada em uma coluna capilar PONA (25 m x 0,22 mm x 0,5 μm). Hélio foi usado como gás de arraste. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C foram registrados em um Bruker AC-F, sob um campo de 300,13 MHz e 75,25 MHz, respectivamente.

## Síntese do Catalisador e do Oxidante

O complexo Mn(salen)Cl . H<sub>2</sub>O foi sintetizado pela reação entre MnCl<sub>2</sub> e a base de Schiff, que foi obtida pela condensação de etilenodiamina com salicilaldeído<sup>(5)</sup>. Iodosobenzeno foi preparado pela hidrólise alcalina do diacetato de iodobenzeno, de acordo com o método descrito por Saltzman<sup>(6)</sup>, e sua pureza foi determinada por análise iodométrica<sup>(7)</sup>. Todos os reagentes químicos empregados tinham grau de pureza P.A. e foram usados sem prévia purificação.

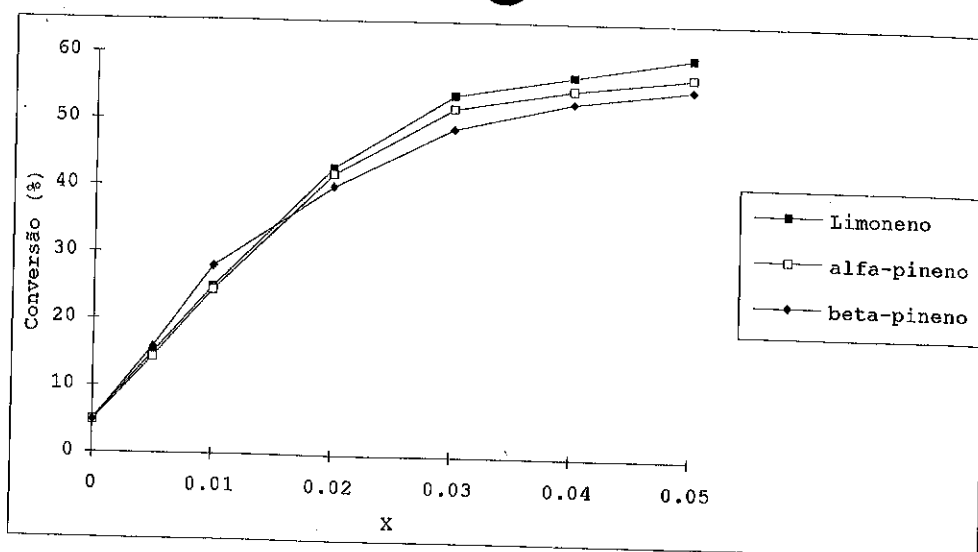
## Oxidação dos Monoterpenos

As reações foram conduzidas em diclorometano, a temperatura ambiente, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e sob constante agitação magnética. Foram usadas proporções molares substrato : catalisador : oxidante que variaram de 1 : 0.005 : 1 a 1 : 0.05 : 1. Também foram estudados sistemas em que estava ausente o oxidante ou o catalisador.

O sistema reacional consistiu de um balão de duas bocas ao qual foi adicionada uma massa pré-determinada de catalisador em um volume constante de 20 ml de solvente. A uma das bocas do balão foi adaptado um septo de borracha e a outra um funil de transferência de sólido contendo 5 mmol de iodobenzeno. O sistema foi desaerado e com auxílio de uma seringa injetou-se 5 mmol (681 mg) de substrato (limoneno, α-pineno ou β-pineno). Iodosobenzeno foi adicionado de uma só vez ao se inverter a posição do funil. Decorrido o tempo de reação previsto de quatro horas, efetuou-se a filtração da mistura e adicionou-se ao filtrado 2,5 mmol (392 mg) de bromobenzeno (padrão interno). A solução foi então avolumada para 25 ml e analisada por cromatografia gasosa.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

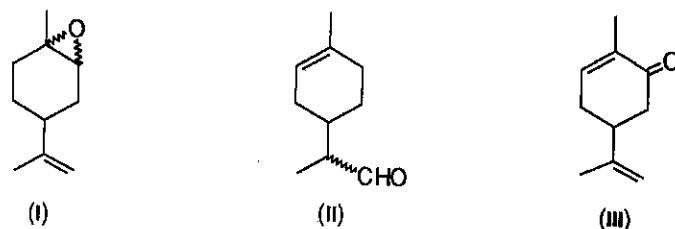
Na ausência de oxidante nenhuma conversão foi observada. Mantendo-se fixa e igual a 1 a razão molar substrato / iodobenzeno verificou-se, na ausência de catalisador uma conversão dos monoterpenos, em torno de 5%, devida somente a presença de oxidante. Para sistemas submetidos a quatro horas de reação, uma conversão ótima foi alcançada ao se empregar uma proporção molar de substrato:catalisador:oxidante = 1:0,05:1. Esses resultados estão ilustrados no gráfico 1.



**Gráfico 1:** Conversão dos monoterpenos em função da proporção molar de catalisador (substrato:catalisador:oxidante = 1:x:1)

#### Oxidação do limoneno

De acordo com as análises de CGAR (co-injeção), CG-EM e CG-IV, a oxidação do limoneno forneceu principalmente *cis*- e *trans*-1,2-epóxi-limoneno (I), os dois diastereoisômeros do  $\alpha$ ,4-dimetil-1-acetaldeído-3-cicloexeno (II) e carvona (III).

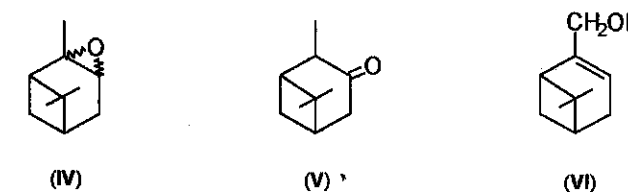


A natureza dos produtos não foi alterada ao se variar a concentração do catalisador ou o tempo de reação. Foram observados aproximadamente as seguintes seletividades: 30,0% e 16,7% em *cis* e *trans*-1,2-epóxi-limoneno, respectivamente; 18,4% em carvona e 10,0% em cada um dos diastereoisômeros do  $\alpha$ ,4-dimetil-1-acetaldeído-3-cicloexeno.

A razão entre as seletividades dos diastereoisômeros do 1,2-epóxi-limoneno (*cis/trans*) foi de 1,8. A predominância do isômero *cis* também foi observada na epoxidação do limoneno catalisada pelos sistemas Fe(porfirina)Cl / PhIO<sup>(8)</sup> e Mn(porfirina)Cl / NaClO<sup>(9)</sup>. A razão entre o par de aldeídos diastereoisoméricos é igual a 1,0. Esta razão é exatamente igual a razão encontrada para os diastereoisômeros do 8,9-monoepóxido nos sistemas catalíticos mencionados acima. A formação do aldeído é provavelmente decorrente da reação de abertura do anel de 8,9-epóxi-limoneno. A abertura de epóxidos quando DCM é utilizado como solvente também foi observada por Katsuki et al.<sup>(10)</sup>.

#### $\alpha$ -pineno

Os espectros de massas e no infravermelho, evidenciaram que a oxidação do  $\alpha$ -pineno forneceu principalmente 2,3-epóxi-pinano (IV), pinocanfona (V) e mirtenol (VI).



Constatou-se a existência de dois outros produtos cujos espectros de massas e no IV não foram suficientemente claros para sua identificação. Ambos apresentaram os mesmos dados espectrais, tratando-se provavelmente de estereoisômeros. O E.M. mostrou um pico de íon base ( $m/z=67$ ) e um pico íon molecular ( $m/z=152$ ) que corresponde à fórmula C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. O espectro no IV apresentou bandas a 2710 e 1737 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas à deformação axial de C-H de aldeído e à deformação axial de C=O, respectivamente.

Por destilação bola à bola, separou-se uma fração cujos CG-EM e CG-IV comprovavam a existência de iodobenzeno, dos dois aldeídos de fórmulas desconhecidas e de 2,3-epóxi-pinano. Entretanto, a análise dessa fração por RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, evidenciou somente a formação de epóxi-pinano e de iodobenzeno (sub-produto da reação). Os espectros não apresentaram sinais de RMN que pudessem ser atribuídos

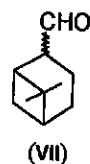


a outras substâncias de natureza alquílica. Ao que parece, o epóxido sofre algum tipo de rearranjo, provavelmente na coluna cromatográfica, dando origem a substâncias de natureza aldeídica. O resultado não é de todo surpreendente; a literatura<sup>(11)</sup> mostra que o 2,3-epóxi-pinano comumente sofre rearranjos ao entrar em contacto com fases ativas de colunas cromatográficas, até mesmo em coluna de CG, e isto geralmente resulta na formação de aldeídos.

Houve dificuldades em se determinar o rendimento e a seletividade em epóxido porque sua área relativa não se manteve constante ao se repetir a análise cromatográfica. Admitindo-se que todo o aldeído formado é decorrente de algum processo de degradação sofrido pelo epóxido e que ambos apresentam o mesmo fator resposta frente ao detetor, a seletividade média em epóxido foi de aproximadamente 55%.

#### $\beta$ - pineno

De acordo com os resultados das análises de CG-EM e CG-IV, a oxidação do  $\beta$ -pineno forneceu principalmente dois diastereoisômeros do mirtanal (VII) e 2,10-epóxi-pinano (VIII).



Os diastereoisômeros do mirtanal provavelmente se formam a partir da isomerização do 2,10-epóxi-pinano<sup>(12)</sup>. Também aqui foi difícil quantificar os rendimentos e as seletividades porque análises cromatográficas sucessivas de uma mesma amostra não reproduziram as mesmas áreas relativas para os produtos, entretanto foi mantida a taxa de conversão.

Na tabela 1, são apresentados os rendimentos médios nos diastereoisômeros do mirtanal, obedecendo-se a ordem em que estes eluem na coluna cromatográfica, para sistemas (S1, S2 e S3) em que se fez variar a proporção molar substrato : catalisador : oxidante, mantendo-se as demais condições constantes. Para os três sistemas o rendimento em epóxido esteve em torno 2 a 4%.

**Tabela 1:** Rendimento (%) nos principais produtos da oxidação do  $\beta$ -pineno.

SISTEMA	R E N D I M E N T O (%)		
	S1	S2	S3
1° MIRTANAL	3,5	4,7	6,5
2° MIRTANAL	11,8	16,9	23,2

Proporção substrato:catalisador:oxidante: S1=1:0,01:1;  
S2=1:0,02:1; S3=1:0,05:1

Foram observadas, em média, as seletividades 12% e 42% para o 1° e para o 2° diastereoisômeros do mirtanal, respectivamente. A razão entre as seletividades dos diastereoisômeros do mirtanal (2°/1°) permaneceu aproximadamente constante e igual a 3,5.

#### 4. CONCLUSÕES

O sistema catalítico Mn(salen)Cl / PhIO mostrou ser efetivo para a epoxidação dos monoterpenos limoneno,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno. Entretanto, observou-se, nos três casos, que os epóxidos formados se submetem a reações de abertura do anel, conduzindo à formação de aldeídos. Há antecedentes na literatura que atribuem o fato à instabilidade dos epóxidos frente ao solvente diclorometano, mas no caso dos epóxi-pinanos existe também a possibilidade da transformação ocorrer na coluna cromatográfica. No primeiro caso, a solução poderia ser adicionar ligantes doadores como por exemplo, N-óxido de piridina e 2-metil-imidazol, ao sistema de epoxidação. Tem sido demonstrado que a adição desses ligantes doadores é capaz de suprimir a decomposição dos epóxidos mesmo quando diclorometano é usado como solvente. O problema maior está na utilização de uma técnica de análise cromatográfica que evite que os epóxidos sofram rearranjos ao entrarem em contacto com fases ativas de colunas cromatográficas.

Os resultados descritos aqui fornecem a base para o estudo de catalisadores metal(salen) mais efetivos e seletivos para a epoxidação de monoterpenos. É conhecido que o catalisador Mn(salen)Cl não substituído é pouco seletivo para reações de

epoxidação - a instabilidade do intermediário oxometálico gerado no sistema conduz a espécies radicalares que favorecem a formação de produtos de oxidação alílica. Entretanto, o ligante salen tem a característica de se submeter, com relativa facilidade, a modificações sistemáticas de suas propriedades eletrônicas e estéricas que conduzem a um aumento de sua atividade catalítica. Estudos posteriores têm como meta o desenho de catalisadores manganês(salen) modificados que se mostrem mais estáveis e seletivos para a epoxidação de monoterpenos.

Agradecemos ao apoio financeiro do CNPq.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SANSEL, E. G., SRINIVASAN, K. e KOCHI, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**: 7606-7617, 1985.
- 2- a) SRINIVASAN, K., MICHAUD, P. e KOCHI, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 2303-2320, 1986. b) ZHANG, W. & JACOBSEN, Eric N., *J. Org. Chem.*, **56**: 2266-2298, 1991. c) IRIE, RYO, NODA, K., ITO, Y., MATSUMOTO, N. e KATSUKI, T., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2**: 481-494, 1991.
- 3- JACOB, M., BHATTACHARYA, P. K., GANESHPURE, P. A., SATISH, S. e SIVARAM, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**: 1325-1327, 1989.
- 4- GROVES, J. T. & MC CLUSKY, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**: 859-861, 1976.
- 5- DIEHL, H., HACH, C. C. e BAILLAR, J. C., *Inorg. Synth.*, **3**: 196-201, 1950.
- 6- SALTZMAN, H., SHAREFKIN, J. G., *Org. Synth.*, **3**: 60-61, 1963.
- 7- LUCAS, H. J., KENNEDY, E. R. e FORMO, M. W., *Org. Synth.*, **3**: 483-485, 1955.
- 8- GROVES, J. T. & NEMO, THOMAS E., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**: 5786-5791, 1983.
- 9- DE CARVALHO, M. E. & MEUNIER, B., *New Journal of Chem.*, **10**: 223-227, 1986.
- 10- IRIE, RYO, NODA, K., ITO, Y., MATSUMOTO, N. e KATSUKI, T., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2**: 481-494, 1991.
- 11- SETHI, S. C.; NATU, A. D. e WADIA, M. S., *Indian J. Chem.*, **25B**: 248-255, 1986.
- 12- RUCKEL, E. R., WOJCIK, R. T. e ARLT (Jr), H. G., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **10A**: 1371-1390, 1976.

#### OXIDATIVE ACETOXYLATION OF PROPYLENE AND LIMONENE CATALYZED BY Pd(II)-Cu(II) SISTEM

. Elena Gusevskaya<sup>1</sup>  
 . José Ailton Gonsalves<sup>2</sup>  
 . Aleksei Karandin<sup>3</sup>  
 . Vladimir Likhobov<sup>4</sup>

#### ABSTRACT

It was found that limonene can be efficiently and selectively (up to 75%) converted into the allyl acetates (mainly  $\alpha$ -carvyl acetate) via the oxidation by molecular oxygen in PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-LiCl/HOAc system. The main product (up to 95%) of propylene oxidation at similar conditions is propyleneglycol monoacetate. Product distribution and reaction kinetics were studied. Using NMR, EPR and UV-VIS spectroscopy the formation of mixed Pd(II)-Cu(II) and olefin-Pd(II)-Cu(II) complexes was established. The mechanisms of propylene and limonene oxidative acetoxylation are discussed.

#### 1. INTRODUCTION

Homogeneous catalysis by transition metals is one of the fastest growing fields of chemistry. Much of the interest arises from the potential commercial importance of these reactions. During the past years it has been well established that PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> can be used as an efficient oxidation catalyst in organic synthesis, particularly in the often highly selective transformation of unsaturated hydrocarbons [1]. The original reaction is well known as a Wacker process [2] and presently acetaldehyde is produced in an industrial scale from ethylene and oxygen using PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> as catalyst. CuCl<sub>2</sub> was introduced as a regeneration catalyst for the active palladium species but is now considered to have behaviour far exceeding that of a simple reoxidation agent. In the present communication we report the results of the study of the propylene and limonene oxidation by molecular oxygen in PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-LiCl(LiOAc)/HOAc system. It was found that at the similar conditions the products of a completely different nature are formed from these two olefins and in both cases CuCl<sub>2</sub> has dramatic effect on the mechanism of interaction of olefinic double bond with palladium(II) species.

<sup>1</sup> Químico, Professora Visitante, Departamento de Química-ICEx-UFMG, Senior Researcher, Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Aluno da Iniciação Científica, Departamento de Química-ICEx-UFMG

<sup>3</sup> Chemist, Researcher, Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

<sup>4</sup> Chemist, Vice Director, Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

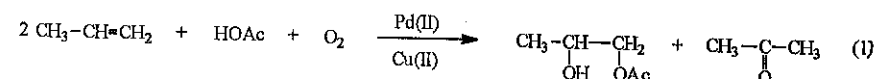
## 2. EXPERIMENTAL

For catalytic tests and kinetic studies a static volumetric unit was used consisted of a glass stirred or vibrated thermostated reactor connected to a gas buret to monitor the gas uptake. The reaction products after their isolation were identified using IR and/or NMR spectroscopy as well as gas chromatography (GC) with simultaneous injection of standard materials. The reaction products were analyzed by GC using flame ionization detector and capillary column Carbowax 20M (30m x 0.32mm x 0.25 $\mu$ m) for products from limonene and a 2m x 3mm column containing 15% 1,2,3-tris-( $\beta$ -cyanoethoxy) propane on Polysorb-1 for products from propylene. ESR and NMR spectra were recorded using Bruker ER-200D and Bruker-CXP-300 spectrometers, respectively. The rates of the spin-lattice paramagnetic relaxation were measured as described in [3,4].

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### Oxidative acetoxylation of propylene

In acetic acid solution containing high concentration of  $\text{CuCl}_2$  the main products of  $\alpha$ -olefin oxidation of by Pd(II) complexes are glycol acetates, while in the absence of  $\text{CuCl}_2$  carbonyl compounds or vinyl ethers are only formed [5] (Table 1). In the present work we study the effect of  $\text{CuCl}_2$  on the reaction mechanism that is explained in the literature based mainly on the analysis of the product distribution, only in the case of ethylene some kinetic studies were reported [5,6]. Synthesis of propylene glycol acetates via direct oxidation of propylene by oxygen is a reaction of an industrial interest due, in particular, to the possibility of their catalytical conversion into the propylene oxide [7,8] - a key intermediate in the production of polyurethanes and polyesters. We have found that at the contact of propylene/oxygen gas mixture with the acetic acid solution of  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-LiCl-LiOAc}$  at 60-80 $^\circ\text{C}$  propylene glycol monoacetate (PGMA) and acetone are catalytically formed as well as the small amounts of propylene glycol diacetate, propylene glycol and 1-acetoxy-2-chloropropane (eq.1).



Relative amounts of products do not change in the course of the reaction and depend on the concentrations of the catalytic system components (Table 1). With the increase in the concentration of  $\text{CuCl}_2$  and chloride ions selectivity for PGMA increases markedly. At optimal conditions the selectivity for PGMA

reaches a value of 95% based on reacted propylene. In the absence of  $\text{CuCl}_2$  and at its low concentration the main product is acetone. To clarify the effect of  $\text{CuCl}_2$  we have studied the reaction kinetics and the complexation processes between Cu(II) and the components of reaction solutions.

Table 1 Product distribution at propylene oxidation<sup>a</sup>

Conditions:  $[\text{PdCl}_2]=0.02\text{M}$ ,  $[\text{LiOAc}]=2.0\text{M}$ , solvent - HOAc, 344K  
gas phase - propylene/oxygen=2/1, 1 atm

Entry	$[\text{CuCl}_2], \text{M}$	$[\text{LiCl}], \text{M}$	PGMA <sup>b</sup> , %	acetone <sup>b</sup> , %
1	1	1	95	5
2	0.1	2.0	80	20
3	0.02	0	30	70
4	0	3	0	100

<sup>a</sup>the dependencies of propylene consumption on reaction time for entries 1-4 see in Fig.1 (curves 1-4, respectively); <sup>b</sup>relative amounts of PGMA and acetone

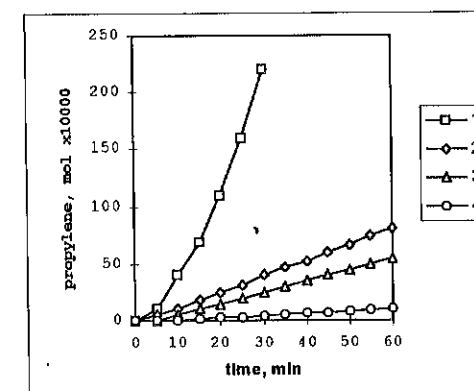


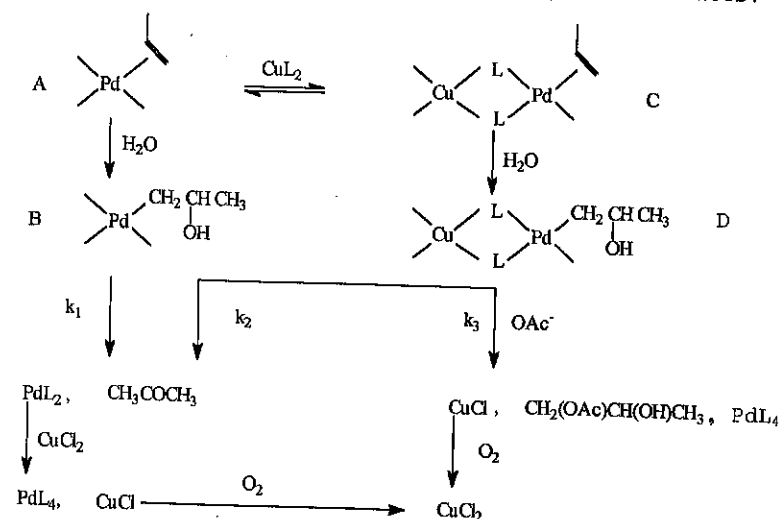
Fig.1 Dependencies of the amounts of consumed propylene on reaction time during propylene oxidation (gas phase propylene/oxygen=2/1, 1atm; 344K, solvent-HOAc, volume-1l;  $[\text{PdCl}_2]=0.02\text{M}$ ;  $[\text{LiOAc}]=2.0\text{M}$ ) 1:  $[\text{CuCl}_2]=1.0\text{M}$ ,  $[\text{LiCl}]=1.0\text{M}$ ; 2:  $[\text{CuCl}_2]=0.1\text{M}$ ,  $[\text{LiCl}]=2.0\text{M}$ ; 3:  $[\text{CuCl}_2]=0.02\text{M}$ ; 4:  $[\text{LiCl}]=3.0\text{M}$

Kinetic study showed that the rate expression for the propylene oxidation is proportional to  $[\text{Pd}][\text{Cu}][\text{propylene}]^{1.2}[\text{oxygen}]^x[\text{Cl}]^y[\text{OAc}]^z$  where  $x, y < 0$ ;  $z > 0$  at  $[\text{OAc}]=0.2\text{-}1\text{M}$  and  $z < 0$  at  $[\text{OAc}] > 1\text{M}$ . Activation energy is  $39\text{kJmol}^{-1}$ . It was found that the rates of the formation of both PGMA and acetone are first order in Cu concentration.

Using EPR and electronic spectroscopy it was established the formation of mixed Pd-Cu complexes with bridging ligands in the acetic acid solutions containing  $\text{CuCl}_2$  and LiCl at high concentration. Selective spin-lattice paramagnetic relaxation of ethylene protons was found in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-PdCl}_2(\text{CD}_3\text{CN})_2\text{-}$

$\text{CuCl}_2(\text{CD}_3\text{CN})_2\text{-CD}_3\text{COOD}$  system while in the absence of palladium complex this effect was not observed. The obtained data indicate the formation of the adduct between the  $\pi$ -ethylene complex of palladium and  $\text{Cu(II)}$  ions. We suppose that these heteronuclear Pd-Cu complexes might be responsible for the effect of  $\text{CuCl}_2$  on the rate of olefin oxidation by  $\text{PdCl}_2$  and product composition. This effect is observed when the reaction conditions allow the formation of such complexes, for example, at high concentrations of reagents.

We suppose that the formation of PGMA (see Scheme 1) proceeds with the participation of mixed Pd-Cu complexes C and D, while the formation of acetone takes place via the Pd complexes A and B by parallel routes.



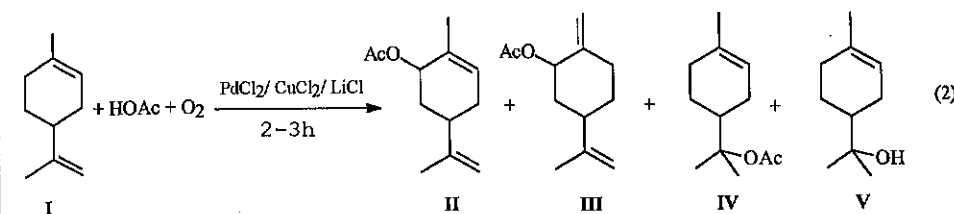
Scheme 1

Due to the insertion of coordinated olefin into the Pd-O bond in  $\pi$ -complexes A and B, the organopalladium intermediates C and D are formed, respectively. The presence of  $\text{Cu(II)}$  ions in the external coordination sphere of Pd in intermediate D leads to its decomposition preferably to PGMA by the heterolysis of a Pd-C bond which is an atypical decomposition pathway for organopalladium compounds. Complexes D seem to decompose partly via  $\beta$ -hydride shift into acetone since an accelerating effect of  $\text{CuCl}_2$  on the acetone formation was observed. The  $k_2/k_3$  ratio determines the product composition and should depend on the ligand nature. In fact, the selectivity for PGMA was improved with the increase in chloride concentration in spite of lowering the overall reaction rate.

### Oxidative acetoxylation of limonene

Although the oxidation of olefins with palladium salts has been developed into an important procedure in organic synthesis there is very little information in the literature about an application to natural product synthesis. Brazil is one of the main world producer of natural terpenes, e.g., limonene, which is one of the cheapest chiral starting material suitable for organic synthesis [9]. Oxygenated derivatives of terpenes can be used as synthetic intermediates in addition to their independent practical use, e.g., for perfumery and flavor purposes [10].

We have found that the main products of limonene(I) oxidation in  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-LiCl/HOAc}$  system at  $60\text{-}80^\circ\text{C}$  and 1 atm are allyl acetates II and III (up to 75%) as well as  $\alpha$ -terpineol (V) and its acetate (IV) (10-20%) (eq.2).



The main allyl acetate (70-80%) is  $\alpha$ -carvyl acetate (II) (85-95% trans). In addition, some isomerization products are formed from limonene. Relative amounts of products depend on the concentrations of the catalyst components (Table 1). At optimal conditions the selectivities for allyl acetates and for  $\alpha$ -terpineol (and/or its acetate) reached the values of 75 and 15% based on reacted limonene. Allyl acetates are useful intermediates in organic synthesis since they can undergo a variety of transformations, either via the corresponding allylic alcohols or directly by metal catalyzed displacement of acetate by other nucleophiles [11].  $\alpha$ -Terpineol is a product of commercial interest for fragrance and flavor industry [10].

It should be mentioned that in [12,13] the acetoxylation of limonene in  $\text{PdCl}_2(\text{cata})\text{-CuCl}_2(\text{stoichio})\text{-LiOAc/HOAc}$  system was reported, but the reaction was stoichiometric with respect to  $\text{CuCl}_2$  and needed 48-72h to reach a good yield. In the present work  $\text{CuCl}_2$  is used in catalytic amounts since the reduced species are readily reoxidized back with molecular oxygen at employed conditions (high concentration of chloride ions). In the absence of  $\text{PdCl}_2$  IV and V are mainly formed due to the addition of  $\text{H}_2\text{O}$  and HOAc to the exocyclic double bond of limonene catalyzed by  $\text{CuCl}_2$ .

Table 2 Limonene acetoxylation

Conditions: [limonene]=0.86M, solvent - HOAc, 353K  
gas phase - oxygen, 1atm

	[PdCl <sub>2</sub> ] M	[CuCl <sub>2</sub> ] M	[LiCl] M	II %	III <sup>a</sup> %	IV+V <sup>a</sup> %	isom. <sup>b</sup> %	Rate <sup>c</sup> mol/lminx10 <sup>3</sup>
1	0	0.05	0.2	0	0	80	20	0
2 <sup>d</sup>	0	0.5	1.0	0	0	70	30	0
3	0.01	0.05	0.2	62	13	13	12	3.75
4	0.005	0.05	0.2	59	11	19	11	2.67
5	0.0025	0.05	0.2	57	13	18	12	2.32
6	0.01	0.2	0.5	61	14	15	10	8.03
7	0.01	0.15	0.6	50	15	17	18	6.38
8	0.01	0.1	0.7	48	11	16	25	4.84
9	0.01	0.075	0.75	38	10	16	36	3.75
10	0.01	0.05	0.8	22	4	24	50	2.00
11	0.005	0.075	0.76	34	8	24	34	3.33
12	0.0025	0.075	0.765	20	4	32	44	2.75
13	0.02	0.5	1	48	14	18	20	17.85

<sup>a</sup> relative amounts of products; <sup>b</sup> relative amounts of isomerization products;  
<sup>c</sup> rate of oxygen consumption at 15-30% conversion of limonene, the  
dependencies of oxygen consumption on reaction time for entries 1,3,5,6, and  
13 see in Fig.2 (curves 1,2,3,4, and 5, respectively); <sup>d</sup> [LiOAc]=0.5M.

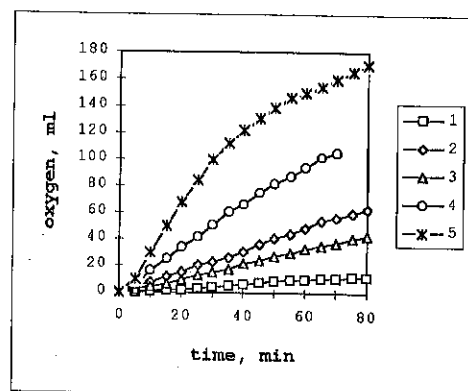


Fig.2 Dependencies of the amounts of consumed oxygen on reaction time during the limonene oxidation (gas phase-oxygen, 1atm, 353K, [limonene]=0.86M, solvent-HOAc, volume-10ml) 1: [CuCl<sub>2</sub>]=0.05M, [LiCl]=0.2; 2: [PdCl<sub>2</sub>]=0.01M, [CuCl<sub>2</sub>]=0.05M, [LiCl]=0.2M; 3: [PdCl<sub>2</sub>]=0.0025M, [CuCl<sub>2</sub>]=0.05M, [LiCl]=0.2M; 4: [PdCl<sub>2</sub>]=0.01M, [CuCl<sub>2</sub>]=0.2M, [LiCl]=0.5M; 5: [PdCl<sub>2</sub>]=0.02M, [CuCl<sub>2</sub>]=0.5M, [LiCl]=1.0M.

We studied the dependencies of the product distribution and reaction rate on the catalyst composition and temperature. In the region 323-353K the temperature exerts no effect on the product distribution with activation energy being equal to 42kJmol<sup>-1</sup>. The selectivity for allylic acetoxylation products is strongly influenced by relative concentrations of Pd(II), Cu(II) and chloride ions. Lowering the Pd concentration at the constant concentrations of Cu and chloride ions decreased the relative rate of allylic acetoxylation and led to the increase in addition product yield (entries 3-5 and 9,11,12). Raising the Cu concentration at the constant concentrations of Pd and chloride ions improved the allylic selectivity from 26 up to 75% and relatively inhibited the limonene isomerization (entries 6-10). Using a high excess of chloride ions (Cu/Cl=12) gave much poorer yield of allylic products compared to the reaction at Cu/Cl=6, mainly due to a limonene isomerization (entries 3 and 9; 4 and 11; 5 and 12). So, data obtained revealed that several concurrent transformations of limonene occur in the reaction solutions, the balance between the pathways being delicate. The yield of allylic acetoxylation products can be regulated by the variation of the relative concentrations of catalyst components.

We have also tested the activity in limonene oxidation of Pd(OAc)<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>/HOAc system which catalyzes perfectly the propylene oxidation into PGMA. Although LiNO<sub>3</sub> readily reoxidizes Pd species in acetic acid and is reoxidized back with molecular oxygen, neither the consumption of oxygen nor the formation of allylic acetates were registered. Moreover, we found that the rate of limonene acetoxylation in PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-LiCl/HOAc system is first order in Cu concentration. This observations indicate that CuCl<sub>2</sub> acts not only as reversible oxidant but influences strongly the mechanism of palladium interaction with limonene.

The formation of allylic reaction products and CuCl<sub>2</sub> effect can be adequately described by the following mechanism. In the first reaction step the formation of the π-olefin complexes seems to take place. The allylic hydrogen is removed in a subsequent step, probably, with the assistance of a chloride ligand [14]. As expected hydrogen abstraction occurs from the position allylic to the more substituted olefinic carbon and mainly from the secondary rather than the primary carbon [15] resulting in endocyclic palladium π-allyl complex. The decomposition of the latter due to the reductive elimination of Pd(0) assisted by CuCl<sub>2</sub> gives an allylic oxidation product II. The minor allylic acetate III arises from the exocyclic π-allyl complex formed as a result of a less preferable hydrogen abstraction from the primary carbon. It is known that in the presence of added oxidant the allylic

oxidation of palladium  $\pi$ -allyls occurs [5]. In our case  $\text{CuCl}_2$  serves as an efficient oxidant, however, the presence of nitrate anions did not cause the allylic oxidation. We suppose that the specific function of  $\text{CuCl}_2$  in the step of the decomposition of  $\pi$ -allylic complexes is due to the formation of mixed Pd-Cu complexes as it was found for propylene.

#### 4. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr. Alexander Stepanov and Dr. Evgenii Talzi for their help in the NMR and ESR studies; the CNPq for financial support; Prof. Carlos Alberto Filgueiras and Prof. Eduardo Nicolau dos Santos for the kind donation of some laboratory equipment and reagents.

#### 5. REFERENCES

1. F. Chauvet, A. Heumann, and B. Waegel, *J. Org. Chem.*, **52**, 1916 (1987).
2. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttinger, and H. Koiijer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
3. V. N. Nekipelov and K. I. Zamaraev, *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 185 (1985).
4. A. V. Karandin, E. V. Gusevskaya, V. A. Likhonobov, A. G. Stepanov and E. P. Talzi, *Kinet. Katal.*, **31**, 506 (1990).
5. P. M. Henry, *Palladium-catalyzed oxidation of hydrocarbons*, Reidel, Dordrecht, 1980.
6. A. B. Svetlova, S. M. Brailovskii, and O. N. Temkin, *Kinet. Katal.*, **19**, 1588 (1978).
7. M. D. Rozenzweig, *Chem. Eng.*, **84** (1977).
8. E. V. Gusevskaya, A. V. Karandin, V. A. Likhonobov, A. V. Kondratév, and V. S. Markevitch, *Appl. Catal. A*, **97**, 1 (1993).
9. A. F. Tomas, *Natural Product Reports*, **291** (1990).
10. K. Bauer, D. Garbe, and H. Surburg, *Flavors and Fragrances*, Vol. A11, Haarmann & Reiner, GmBn, Germany.
11. B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 385 (1985); B. M. Trost and T. J. Verhoeven, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel (Eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford, 1982, p. 799ff; J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
12. A. Heuman, M. Reglier and B. Waegell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 366 (1982).
13. L. El Firdoussi, A. Benharref, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, and A. Mortreux et F. Petit, *J. Mol. Cat.*, **72**, L1-L5 (1992).
14. D. R. Chrisope, P. Beak, and W. N. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 230 (1988).
15. B. M. Trost, P. E. Strege, L. Weber, T. J. Fullerton, and T. J. Dietshe, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3407 (1978).

### ESTUDO DE SISTEMAS CATALÍTICOS EMPREGADOS NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE URETANOS

- Michèle Oberson de Souza<sup>1</sup>
- Roberto Fernando de Souza<sup>1</sup>
- Adriano Lisboa Monteiro<sup>1</sup>
- Rosane Angélica Ligabue<sup>2</sup>

#### RESUMO

É apresentado o estudo do comportamento catalítico dos complexos  $\beta$ -dicetonatos:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  e  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , e do complexo  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ , empregados na reação de formação de uretanos a partir do hexametilendiisocianato (HDI) e dos álcoois: etanol (EtOH), propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e propionato de 2-hidroxipropila (P2HP). Os melhores resultados foram obtidos com o complexo  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  que produz essencialmente o produto diuretano (seletividade  $\geq 90\%$ ) com frequências de rotação que atingem  $74,0 \text{ h}^{-1}$  em 150 minutos de reação do HDI com EtOH, enquanto que o catalisador comercial dibutildilaurato de estanho, (DBTDL), não é seletivo em nenhum dos produtos formados e apresenta frequências de rotação em torno de  $29,0 \text{ h}^{-1}$  para o mesmo sistema reacional.

#### ABSTRACT

The catalytic performance of metal- $\beta$ -diketonate complexes:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , and  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$  complexes are described in the urethanes formation reactions from hexamethylene diisocyanate (HDI) and the alcohols (ethanol (EtOH) and ethyl-2-hydroxypropionate (P2HE) and propyl-2-hydroxypropionate (P2HP)). The best results were obtained in the case of HDI and EtOH catalysed by the  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  complex. The diurethane adduct selectivity was  $\geq 90\%$  and the turnover rate reached  $74.0 \text{ h}^{-1}$  for a reaction time of 150 minutes. Similar experiments using a commercial catalyst (butyltin dilaurate, DBTDL) showed no diurethane adduct selectivity and lower turnover rate ( $29.0 \text{ h}^{-1}$ ).

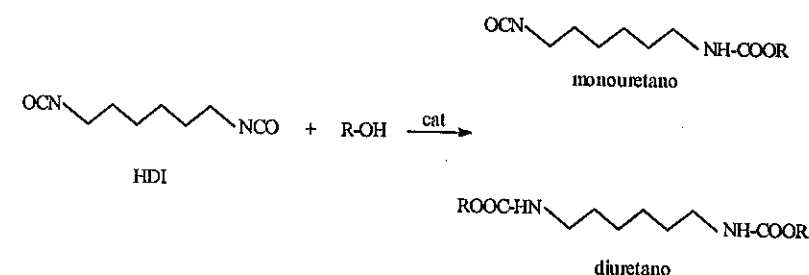
#### 1. INTRODUÇÃO

As reações catalíticas de formação de uretanos (compostos que possuem o grupo  $-\text{NHCOO}-$ ) estão entre as principais reações na síntese de produtos poliuretânicos[1,2]. As tintas poliuretânicas em especial, exibem grandes vantagens em relação às demais, devido a características como dureza e resistência a solventes químicos, e podem ser curadas à temperatura ambiente, o que torna o sistema bastante atrativo industrialmente[3,4].

<sup>1</sup>Doutor(a) em Química, Professora Adjunto(a), Instituto de Química, UFRGS

<sup>2</sup>Química Industrial, Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

A reação de formação da resina poliuretânica é catalisada por diversos compostos químicos. Os compostos de metais de transição estão entre os melhores catalisadores deste processo[3,4]. Dentro deste contexto, estudou-se a reação catalítica de formação de uretanos (esquema abaixo), a partir do hexametilendiisocianato (HDI) e monoálcoois, como um modelo mais aproximado da reação de síntese da resina poliuretânica em tintas (polimerização de adição entre poliisocianatos e poliálcoois). Verificou-se a potencialidade dos seguintes complexos de coordenação:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  e o  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ , através de sua atividade e da influência destes sobre a seletividade dos produtos, comparando-os com os catalisadores dibutildilaurato de estanho, DBTDL, octoato de zinco,  $\text{Zn}(\text{oct})_2$  e octoato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{oct})_2$  utilizados industrialmente na produção de resinas poliuretânicas em tintas. Estudou-se também, a influência da natureza do álcool: etanol ( $\text{EtOH}$ ), propionato de 2-hidroxietila ( $\text{EtCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) e propionato de 2-hidroxipropila ( $\text{EtCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ) na reação de formação de uretanos.



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A preparação e manipulação dos complexos metálicos, bem como os testes catalíticos foram efetuados empregando-se a técnica de Schlenk[5] para o trabalho em atmosfera inerte de argônio. As sínteses dos complexos  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [6],  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [7],  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [8] e o  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ [9] foram efetuadas seguindo métodos descritos na literatura. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro de 70 ml de volume interno, constituído de uma entrada de argônio e agitação magnética. O controle da temperatura ( $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) foi obtido pelo emprego de um banho termostático. Em um teste catalítico típico, exemplificado na reação com  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , foram colocados dentro do reator 50ml de diclorometano e 2,5ml da solução de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (29mg de complexo em 20ml de diclorometano) previamente preparada. Após, adicionou-se uma massa apropriada (em torno de 0,1g) de padrão interno (naftaleno), seguida de 0,30g do substrato isocianico HDI e, por último, transferiu-se uma quantidade tal de álcool a fim de se obter a relação molar desejada ( $\text{ROH}/\text{HDI}=10$ ). O acompanhamento da reação foi efetuado através de coletas periódicas de alíquotas (1 $\mu\text{l}$ ), que foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo HP5890-A equipado com um detector do tipo ionização de chama, utilizando uma coluna capilar LM-1 (polidimetilsiloxano,  $l=30\text{m}$ ,  $\phi_1=0,25\text{mm}$ ) e nitrogênio como gás de arraste (vazão de 0,5 ml/minuto).

O desempenho dos sistemas catalíticos foi avaliado através da atividade catalítica e da seletividade. A atividade catalítica foi expressa em termos de frequência de rotação onde  $\text{F.R.} = n^\circ$  de moles de HDI consumidos/( $n^\circ$  de moles de complexo metálico x tempo) medido em  $\text{h}^{-1}$ , e pela taxa de conversão do HDI, onde  $C = (n^\circ$  de moles de HDI consumidos x 100)/ $n^\circ$  de moles de HDI inicial, (%). A seletividade no produto i foi expressa como  $\text{Si} = (n^\circ$  de moles do produto i x 100)/ $\Sigma n^\circ$  de moles dos produtos, (%), sendo i= produto monouretano (M) ou diuretano (D).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Influência da Natureza do Catalisador na Reatividade

Inicialmente, estudou-se o efeito da natureza do catalisador sobre a atividade catalítica através da frequência de rotação (figura 1) e conversão do HDI (tabela 1) em função do tempo na reação entre o HDI e o EtOH, empregando-se os complexos  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  e  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$  e os catalisadores comerciais: DBTDL,  $\text{Zn}(\text{oct})_2$  e  $\text{Ca}(\text{oct})_2$ .

Na figura 1 observa-se que, o complexo de ferro é o catalisador mais ativo no sistema HDI/EtOH, seguido pela seguinte ordem:  $\text{Fe} \gg \text{Sn} \gg \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ca} \approx \text{Cr}$ . O composto  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$  não apresentou atividade catalítica.

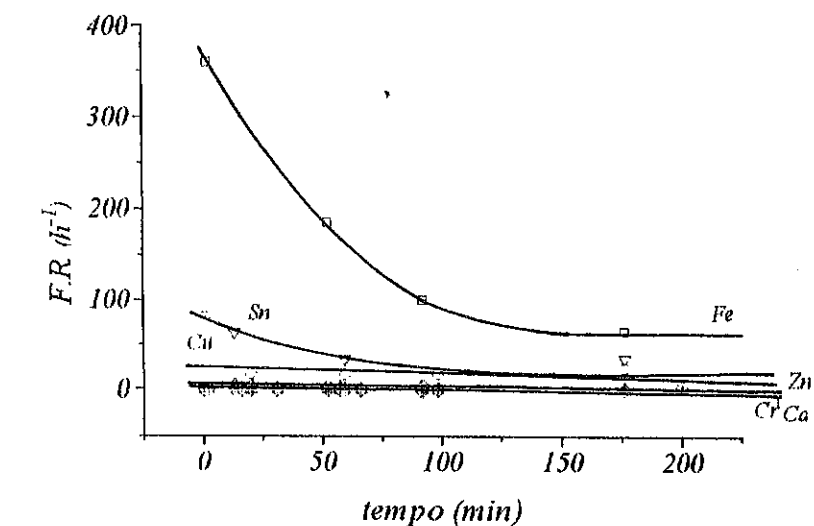


Figura 1: Frequência de rotação dos sistemas:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [Fe],  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [Cu],  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [Cr],  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ [Ni], DBTDL[Sn],  $\text{Zn}(\text{oct})_2$ [Zn] e  $\text{Ca}(\text{oct})_2$ [Ca] empregados na reação entre o HDI e o EtOH.

### 3.2 Influência da Natureza do Catalisador na Seletividade

Na reação catalítica entre o HDI e o EtOH obtêm-se os produtos monouretano (M-EtOH) e diuretano (D-EtOH). A tabela 1 apresenta os resultados conversão do HDI em função do tempo e seletividade no produto diuretano D-EtOH (seletividade no M-EtOH = 100% -  $S_D$ ).

Tabela 1: Seletividade em diuretano ( $S_D$ ,%) e taxa de conversão do HDI (C,%) em função do tempo para a reação entre o HDI e o EtOH(a), empregando-se os complexos metálicos e os catalisadores comerciais testados.

Tempo (min)	Fe(acac) <sub>3</sub>		Cu(acac) <sub>2</sub>		Cr(acac) <sub>3</sub>		DBTDL		Zn(oct) <sub>2</sub>		Ca(oct) <sub>2</sub>	
	$S_D$	C	$S_D$	C	$S_D$	C	$S_D$	C	$S_D$	C	$S_D$	C
27	31,9	69,3	0	0	0	2,6	0	1,0	-	-	0	0
64	65,4	94,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
66	-	-	0	12,0	-	-	18,3	33,9	0	2,6	0	1,9
100	-	-	0	17,6	0	10,7	33,3	43,7	-	-	-	-
105	99,1	98,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
126	100	100	-	-	0	10,8	-	-	0	2,8	0	3,4
159	100	100	-	-	-	-	41,3	67,7	0	3,7	0	4,2
161	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
165	100	100	4,2	34,0	-	-	-	-	-	-	-	-
176	100	100	4,4	35,0	0	17,2	41,6	67,9	-	-	-	-
200	100	100	-	-	0	19,5	48,5	68,0	0	4,0	0	4,3

(a) condições reacionais: T= 30°C; relação molar EtOH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200. O símbolo (-) na tabela significa que não foi feita medida neste tempo.

Através dos resultados apresentados na tabela 1, verifica-se que com os catalisadores menos ativos (Cr(acac)<sub>3</sub>, Zn(oct)<sub>2</sub> e Ca(oct)<sub>2</sub>) para os quais a conversão não ultrapassa os 20% observa-se somente a formação de monouretano. Comportamento semelhante é observado para o Cu(acac)<sub>2</sub> até a taxa de 17% de conversão. Para uma mesma conversão de 34%, o composto DBTDL é mais seletivo em diuretano ( $S_D$  = 18%) do que o Cu(acac)<sub>2</sub> ( $S_D$  = 4%). Comparando o Fe(acac)<sub>3</sub> com o DBTDL a uma taxa de isoconversão de HDI de 68%, observa-se que o DBTDL é mais seletivo em diuretano ( $S_D$  = 48%) do que o complexo Fe(acac)<sub>3</sub> ( $S_D$  = 32%). Estes resultados indicam que, nesta reação, a seletividade depende sensivelmente da taxa de conversão de HDI. Essa diferença de seletividade no produto formado para cada catalisador utilizado, deve-se provavelmente à grande diferença de atividade existente entre estes compostos. Entretanto, não é apenas a atividade que tem influência sobre a seletividade do produto formado, como pode-se observar pelos resultados de seletividade entre o DBTDL e o Fe(acac)<sub>3</sub> em uma mesma taxa de conversão. O mecanismo que leva à formação da espécie cataliticamente ativa, bem como fatores que afetam essa etapa de formação da espécie, influenciam no resultado da seletividade.

### 3.3 Influência da Natureza do Álcool na Atividade Catalítica

Na tabela 2 são apresentados os valores de frequência de rotação e conversão de HDI para um mesmo tempo de reação (150 minutos) entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP empregando-se os catalisadores: Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, DBTDL e o Zn(oct)<sub>2</sub>.

Tabela 2: Valores de frequência de rotação ( $h^{-1}$ ) e conversão de HDI (%) em 150 minutos de reação entre o HDI e os álcoois EtOH(a), P2HE(b) e P2HP(c), empregando-se os catalisadores: Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, DBTDL e o Zn(oct)<sub>2</sub>.

Catalisador	EtOH		P2HE		P2HP	
	F.R.	C	F.R.	C	F.R.	C
Fe(acac) <sub>3</sub>	74,2	99,5	24,7	59,0	47,0	66,8
Cu(acac) <sub>2</sub>	18,0	27,5	3,4	43,7	8,6	7,7
DBTDL	29,5	65,7	12,1	18,5	31,5	26,9
Zn(oct) <sub>2</sub>	3,6	14,3	5,7	10,7	0,75	1,4

(a),(b),(c) condições reacionais: T= 30°C; relação molar ROH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Os resultados apresentados na tabela 2 mostram que ocorre a diminuição da atividade para os catalisadores Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub> e o DBTDL na reação com o álcool P2HE em relação ao álcool EtOH, enquanto que na reação com o álcool P2HP essa diminuição da atividade é menor para os mesmos catalisadores. Esse resultado demonstra o efeito do grupo éster (COO) sobre a nucleofilia dos álcoois P2HE e P2HP.

O aumento da atividade observado para os catalisadores Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub> e o DBTDL na reação com o álcool P2HP em relação ao álcool P2HE é resultado da competição entre os efeitos eletrônicos (promovido pelo grupo éster) e estéricos (metila no álcool secundário) presentes nestes álcoois[10]. Para as reações conduzidas com o catalisador Zn(oct)<sub>2</sub>, estes fatores causam um efeito inverso na reatividade.

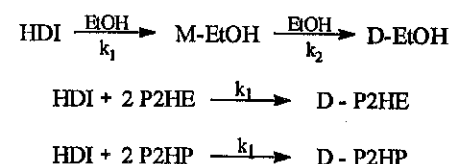
### 3.4 Influência da Natureza do Álcool na Seletividade dos Produtos

Observou-se que, para o sistema HDI/P2HE, todos os catalisadores empregados apresentaram uma seletividade total no produto diuretano D-P2HE em todo o intervalo de reação, ou seja, apenas o produto D-P2HE é formado desde o início da reação. Da mesma forma, no sistema HDI/P2HP, os catalisadores Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub> e o Zn(oct)<sub>2</sub> apresentaram uma seletividade total no produto diuretano D-P2HP. O composto DBTDL nesta reação, mostrou-se seletivo no produto monouretano M-P2HP. A seletividade em diuretanos apresentada pelos dois sistemas reacionais, HDI/P2HE e HDI/P2HP, deve-se provavelmente ao fato de que, após o ataque do álcool ao grupo NCO do HDI coordenado ao metal não mais ocorre a etapa de eliminação do produto monouretano formado. O monouretano sofreria nova coordenação através do outro grupo NCO ainda livre. Isto pode ocorrer, pois a molécula de monouretano estaria interagindo com o metal através da carbonila do grupo éster (COO) proveniente do álcool[11].



### 3.5 ESTUDO CINÉTICO

No estudo cinético realizado para as reações entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP, estas reações foram conduzidas em excesso de álcool, observando-se uma cinética de pseudo-1ª ordem, como é descrito na literatura para reações realizadas nestas condições[12]. A reação entre o HDI e o álcool EtOH é descrita como uma reação competitiva e consecutiva. As reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP são reações simples de 1ª ordem como mostrado abaixo:



Apresentamos a seguir os resultados do estudo cinético realizado para as reações do HDI com os álcoois EtOH (tabela 3), P2HE e P2HP (tabela 4).

**Tabela 3:** Valores das constantes  $(k_1)_{\text{obs}}$  e  $(k_2)_{\text{obs}}$  para a reação entre o HDI e o EtOH(a), utilizando-se os catalisadores Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, DBTDL e Zn(oct)<sub>2</sub>.

Catalisador	$(k_1)_{\text{obs}}$ ( $10^{-3} \text{min}^{-1}$ )	$(k_2)_{\text{obs}}$ ( $10^{-2} \text{min}^{-1}$ )	$(k_2)_{\text{obs}}/(k_1)_{\text{obs}}$
Fe(acac) <sub>3</sub>	42,0±0,5	19,0±0,5	4,5
Cu(acac) <sub>2</sub>	7,15±0,08	0,57±0,02	0,8
DBTDL	7,18±0,09	5,2±0,2	7,2
Zn(oct) <sub>2</sub>	1,10±0,01	0,10±0,01	1,0

(a) condições reacionais: T= 30°C; relação molar EtOH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

**Tabela 4:** Valores da constante  $k_{\text{obs}}$  para as reações entre o HDI e os álcoois P2HE(a) e P2HP(b) usando os catalisadores Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, DBTDL e Zn(oct)<sub>2</sub>.

Catalisador	$(k_{\text{obs}})_{\text{P2HE}}$ ( $10^{-3} \text{min}^{-1}$ )	$(k_{\text{obs}})_{\text{P2HP}}$ ( $10^{-3} \text{min}^{-1}$ )	$k_{\text{P2HP}}/k_{\text{P2HE}}$
Fe(acac) <sub>3</sub>	6,4±0,8	6,6±0,8	1,0
Cu(acac) <sub>2</sub>	4,3±0,5	0,54±0,06	0,1
DBTDL	1,4±0,2	2,2±0,3	1,6
Zn(oct) <sub>2</sub>	0,44±0,05	0,12±0,01	0,3

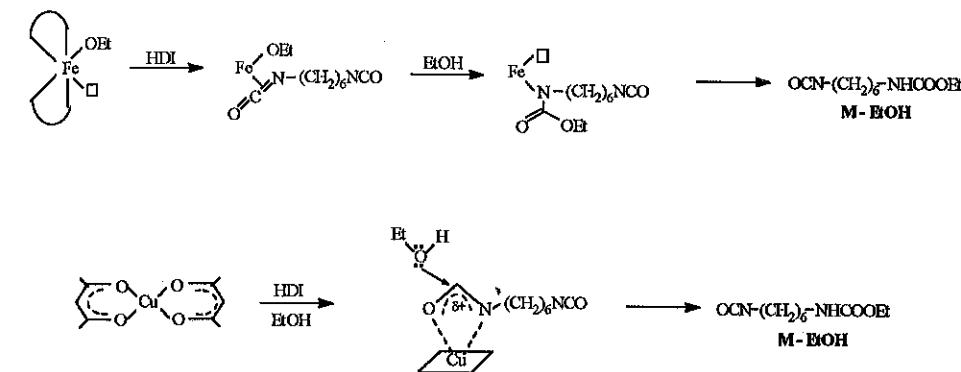
(a) e (b) condições reacionais: T= 30°C; relação molar ROH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Os valores das constantes de velocidade, mostrados na tabela 3, concordam com os resultados de atividade e seletividade obtidos para os catalisadores empregados na reação do HDI com o EtOH. Os resultados da tabela 4 mostram que na reação com Fe(acac)<sub>3</sub>, a natureza do álcool não tem influência na seletividade do produto diuretano obtido, enquanto que, com o catalisador DBTDL o efeito eletrônico da metila no álcool P2HP aumenta a nucleofilia deste álcool em relação ao álcool

P2HE, facilitando o ataque na molécula de HDI coordenada. A diminuição da constante  $k_{\text{obs}}$  na reação com o álcool P2HP em relação ao álcool P2HE para os catalisadores Cu(acac)<sub>2</sub> e Zn(oct)<sub>2</sub>, provavelmente ocorre devido o fato de que o ataque do álcool ao HDI coordenado ao centro metálico do catalisador é dificultado pelo efeito estérico da metila no álcool P2HP.

### 3.6 PROPOSTAS MECANÍSTICAS

Os resultados de atividade apresentados mostram que os catalisadores Fe(acac)<sub>3</sub> e DBTDL são os mais ativos nas reações entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP devido, provavelmente, à formação de uma espécie cataliticamente ativa metal-álcoóxido[2] que, no caso do complexo de ferro, possui ainda um sítio livre de coordenação (esquema abaixo), tornando-o uma espécie altamente reativa. Nas reações com o complexo Cu(acac)<sub>2</sub> não ocorre a formação desta espécie metal-álcoóxido, mas a coordenação do HDI ao metal através dos átomos de oxigênio e nitrogênio do grupo isocianato[1] (esquema abaixo). Este tipo de coordenação é mais sensível a efeitos estéricos.



### 4. CONCLUSÃO

Os estudos realizados mostram que, dentre os complexos estudados, o Fe(acac)<sub>3</sub> conduz a excelentes resultados de conversão de HDI e alta seletividade no produto diuretano para as reações realizadas. Além disso, tanto a atividade quanto a seletividade do sistema são influenciadas pela natureza do álcool. Uma característica relevante, é o fato de o complexo Fe(acac)<sub>3</sub> ser um catalisador mais ativo que o catalisador comercial DBTDL. A substituição do catalisador comercial à base de estanho por Fe(acac)<sub>3</sub> eliminaria os problemas de toxicidade ligados à presença de estanho na tinta. Por outro lado, como os sistemas reacionais estudados representam uma primeira aproximação do processo real de obtenção da resina poliuretânica, poderia se esperar que o complexo de ferro, por ser mais seletivo na formação de diuretano do que o composto de estanho no sistema HDI/EtOH, conduzisse a uma completa reticulação da resina poliuretânica. Além disso, como o Fe(acac)<sub>3</sub> apresenta também uma atividade superior, poder-se-ia obter um tempo de cura da tinta poliuretânica muito menor do que aquele obtido com o DBTDL.

## 5. AGRADECIMENTOS

CAPES (R.A.L.), CNPq (A.L.M.), Tintas Renner S. A. e FAPERGS pelo financiamento do projeto.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- T. E. Lipatova, Yu. Nizel'sky, *Adv. Uret. Sci. Technol.*, 8,217 (1981).
- 2- M. S. Ceh, *Handb. Coat. Addit.*, L.T. Dekker, New York, 2, 263 (1992).
- 3- T. A. Potter, J. L. Williams, *J. Coat. Technol.*, 59, 749 (1987).
- 4- T. A. Potter, H. G. Schmelzer, R. D. Baker, *Prog. Organ. Coat.*, 12, 321 (1984).
- 5- O. L. Alves, *Química Nova*, 9, 276 (1982).
- 6- J. Yoshida, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 2203 (1974).
- 7- R. D. Peacock, *J. Chem. Ed.*, 48, 133 (1971).
- 8- T. Moeller, *Inorg. Syntheses*, 5, 130 (1957).
- 9- B. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Ed.*, 2444 (1962).
- 10- D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, *Chem. Soc. Rev.*, 4, 231 (1975).
- 11- M. Brookhart, E. Hauptman, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4437 (1992).
- 12- S. D. Seneker, T. A. Potter, *J. Coat. Technol.*, 63, 793 (1991).

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

CARBONILAÇÃO DO PROPIONATO DE 1-FENILETILA CATALISADA PELO SISTEMA  
[Pd]/[PPh<sub>3</sub>]/[HBF<sub>4</sub>]

. Adriano L. MONTEIRO<sup>1</sup>  
. Igor TKATCHENKO<sup>2</sup>  
. Michel C. BONNET<sup>3</sup>

## RESUMO

Carbonilação catalítica do propionato de 1-feniletila em condições reacionais relativamente brandas com [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] como catalisador e HBF<sub>4</sub> como co-catalisador conduz aos 2- e 3-fenilpropionatos com rendimentos médios (até 50%) e uma regioseletividade ramificado : linear = 20:80. Dependendo das condições reacionais vários sub-produtos são formados. Os sub-produtos principais foram identificados como sendo 1-feniletanol, 1-metóxi-1-feniletano, éter 1-feniletílico, estireno e oligômeros. Neste sistema o propionato de 1-feniletila é primeiro transformado no álcool e éteres benzílico e no estireno, que são então transformados nos produtos de carbonilação e de oligomerização.

## ABSTRACT

Catalytic carbonylation of 1-phenylethyl propionate under relatively mild conditions in the presence of [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and HBF<sub>4</sub> as co-catalyst affords 2- and 3-phenylpropionic derivatives with moderate yields (up to 50%) and a regioselectivity branched:linear = 20:80. Depending on the reaction conditions, several by-products are formed. The prominent by-products have been identified as 1-phenylethanol, 1-methoxy-1-phenylethane, 1-phenylethyl ether, styrene and styrene oligomers. In this system the 1-phenylethyl propionate is first transformed into benzylic alcohol and ethers and styrene, which give further carbonylation products and oligomers.

## 1. INTRODUÇÃO

A síntese dos ácidos 2-arilpropiónicos tem sido amplamente estudada devido às propriedades analgésicas e anti-inflamatórias deste tipo de molécula. [1,2]. Dois exemplos particularmente ilustrativos são o Ibuprofeno [ácido 2-(*p*-isobutilfenil)propiónico] e o Naproxeno [ácido 2-(6-metoxinaftil)propiónico] que estão entre os medicamentos mais prescritos nos EUA. Uma rota sintética de acesso a estes compostos é a reação de carbonilação catalisada por complexos de metal de transição. Os substratos mais estudados para este tipo de reação tem sido os 1-aril-1-haloetanos, em presença de complexos de cobalto [3,4] ou paládio [5] e os estirenos substituídos [6,7]. A reação de carbonilação dos 1-ariletanols ou seus ésteres ou éteres correspondentes foi pouco estudada até o momento. Hoechst patenteou recentemente a síntese do Ibuprofeno por carbonilação do 1-(*p*-isobutilfenil)etanol catalisada

<sup>1</sup> Professor Adjunto, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRGS

<sup>2</sup> Directeur de Recherche au CNRS, Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, França.

<sup>3</sup> Chargé de Recherche au CNRS, Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, França.

por um complexo de paládio em presença de quantidades estequiométricas de ácido clorídrico [8]. Somente um exemplo de carbonilação de ésteres 1-arietílicos em presença de complexos de paládio é descrito, entretanto o sistema é limitado para ésteres possuindo um grupo naftil ou aromático policíclico [9].

A carbonilação de ésteres alílicos em presença do sistema  $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2 + HCl$  foi desenvolvida em nosso laboratório e neste estudo foi mostrado que tanto o próton quanto o ânion cloreto atuam como verdadeiros co-catalisadores [10]. Nosso objetivo foi transpor esta reação para os substratos benzílicos pela analogia com os substratos alílicos. Este trabalho relata o primeiro exemplo de carbonilação de um éster 1-feniletílico, o propionato de 1-feniletila.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram efetuadas empregando as técnicas clássicas de manipulação sobre atmosfera inerte. Todos os solventes e reagentes líquidos foram purificados por destilação sob atmosfera de argônio na presença de agente secante adequado, enquanto que os reagentes sólidos foram secados sob pressão reduzida. Os precursores catalíticos  $PdCl_2(PPh_3)_2$  [11],  $Pd(dba)_2$  [12] e  $Pd(acac)_2$  [13] foram sintetizados conforme descrito na literatura.

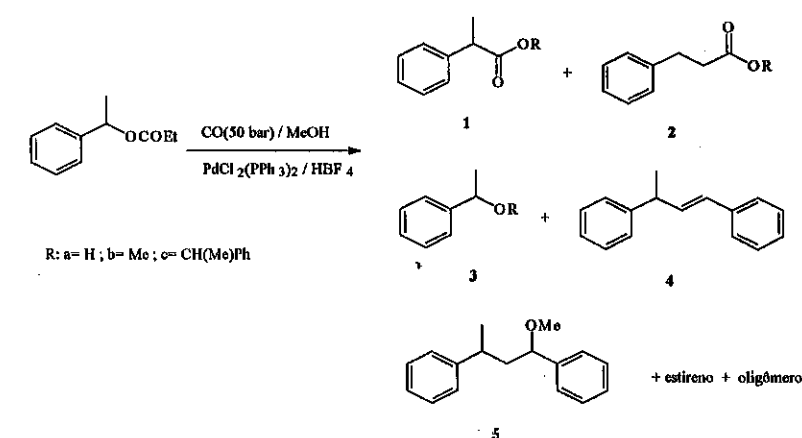
Os espectros de IV foram obtidos utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer 597 e pastilhas de KBr. Os espectros de massa por ionização química com amônia foram obtidos por acoplamento CG-EM utilizando um espectrômetro NERMARG R 10-H GC/MS (coluna capilar OV1 15 m x 0,25 mm). Os espectros de massa por impacto eletrônico foram obtidos por acoplamento CG-EM utilizando um espectrômetro HP5970 acoplado a um cromatógrafo HP5890A (coluna capilar HP1 12,5 m x 0,20 mm). Os espectros de RMN foram obtidos utilizando os seguintes aparelhos: Bruker VW90 ( $^1H$ : 90,02 MHz,  $^{31}P$ : 36,43 MHz), Bruker AC80 ( $^{31}P$ : 36,43 MHz) e Bruker AC200 ( $^1H$ : 200,13 MHz,  $^{13}C$ : 50,32 MHz). Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano para o  $^1H$  e  $^{13}C$  e em relação ao ácido fosfórico (solução a 85% em  $D_2O$  para o  $^{31}P$ ). As análises cromatográficas foram obtidas utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC-14A, munido de um detector de ionização de chama e acoplado a um integrador Shimadzu C-R4A, usando uma coluna capilar DB1 30 m x 0,32 mm nas seguintes condições de análise: gás vetor  $N_2$  (2,8 ml/min), 90°C durante 2 minutos, aquecimento de 3°C por minuto até 130°C seguido de aquecimento de 7°C por minuto até 250°C, onde permanece por 5 minutos.

As reações de carbonilação foram efetuadas num reator de 100 ml de capacidade possuindo uma dupla camisa de aquecimento e agitação magnética. Como procedimento padrão pesou-se o precursor catalítico bem como os demais eventuais sólidos no copo de vidro da autoclave, que é então fechada. Após três ciclos vácuo-argônio, introduziu-se o solvente, o substrato e os demais líquidos. A autoclave foi pressurizada com a pressão de monóxido de carbono desejada e conectada a um banho de óleo termostaticado na temperatura desejada. A reação foi deixada sob agitação magnética durante o tempo escolhido. Após este tempo resfriou-se a reação a 2°C e procedeu-se a uma despressurização lenta. A

caracterização dos produtos obtidos foi por análise IV, RMN  $^1H$  e  $^{13}C$ , CG-EM-IC( $NH_3$ ), CG-EM-IE(70 eV). A análise quantitativa foi realizada por cromatografia gasosa usando o método do padrão interno.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise da bibliografia escolheu-se como possível precursor catalítico o complexo  $PdCl_2(PPh_3)_2$  para a carbonilação do propionato de 1-feniletila. As condições reacionais inicialmente adotadas foram semelhantes às utilizadas para a carbonilação dos metoxioctadienos em presença de paládio [10] ou ródio [11]. Para simplificar o sistema a reação foi realizada sem solvente. Os testes preliminares mostraram que o propionato de 1-feniletila não é carbonilado em presença de bases ou de um sistema neutro e que a adição de um ácido, como o ácido tetrafluorobórico, e do metanol é necessária para que a reação ocorra. A equação mostra as condições reacionais que conduziram aos primeiros resultados positivos em carbonilação para este substrato bem que com a formação de uma quantidade importante de sub-produtos.



Os produtos de carbonilação formados possuem dois tipos de estrutura (linear e ramificada), uma onde o monóxido de carbono é fixado ao átomo de carbono  $\alpha$  (1) e outra onde ele é fixado ao carbono  $\beta$  (2). Nos dois casos o produto principal é o éster metílico ( $R = Me$ ), com o éster 1-feniletílico ( $R = CH(Me)Ph$ ) e o ácido carboxílico como produtos minoritários. Deve-se ressaltar que esta mistura pode ser transformada fácil e quantitativamente em éster metílico ou ácido carboxílico, por reação de metanólise ou hidrólise respectivamente.

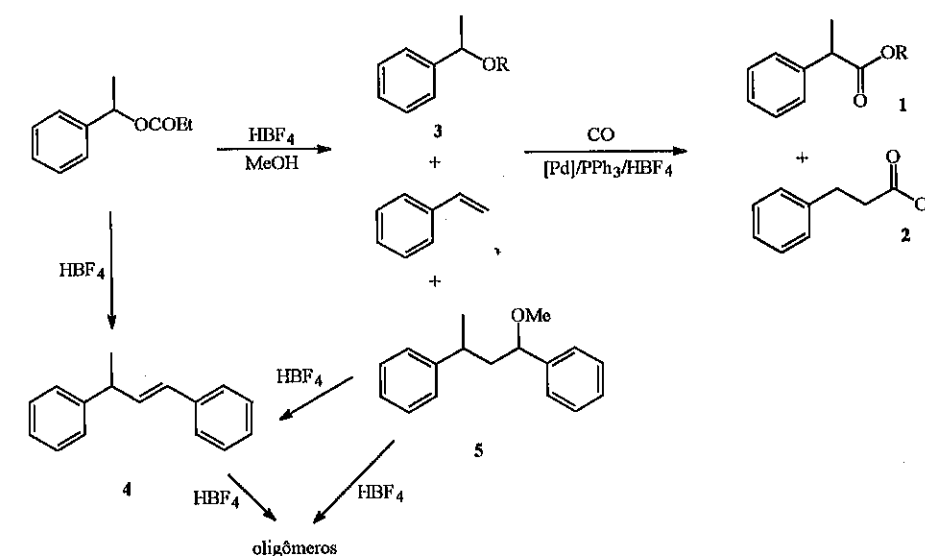
Os compostos 3 (1-feniletanol (3a;  $R = H$ ), 1-metóxi-1-feniletano (3b;  $R = Me$ ) e éter 1-feniletílico (3c;  $R = CH(Me)Ph$ )) representam uma grande parte dos sub-produtos da reação. Além destes foram identificados o trans-1,3-difenil-1-buteno (4), 1,3-difenil-1-metóxi-1-buteno (5), estireno e oligômeros do estireno.

Tabela 1. Carbonilação do propionato de 1-feniletila (condições: propionato de 1-feniletila = 50 mmol; [Pd] = 0,5 mmol; CO = 50 bar; T = 90°C; tempo = 6 horas)

Teste	[M]	Ácido (HX/[M])	Lig. Lig/[M]	MeOH/[M]	Conv(%)	1 + 2 (1/1+2)	3	Outros
1	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	100	2	-	-	2
2	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	-	100	91	35 (21)	31	17
3	PdCl <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	-	100	98	-	8	90
4	-	HBf <sub>4</sub> (10)	PPh <sub>3</sub> (2)	100	93	-	21	72
5	-	HBf <sub>4</sub> (10)	-	100	99	-	6	93
6	Pd(dba) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	PPh <sub>3</sub> (2)	100	93	-	30	63
7	Pd(acac) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	PPh <sub>3</sub> (2)	100	93	7 (17)	22	64
8	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HCl (10)	-	100	49	<1 (100)	40	8
9	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> (10)	-	100	85	25 (19)	42	9
10	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (2,5)	-	100	67	1 (22)	52	12
11	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (5)	-	100	83	11 (19)	65	3
12	PdCl <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	PPh <sub>3</sub> (1)	100	96	20 (23)	11	62
13	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	-	0	100	-	-	100
14	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub> (10)	-	200	98	7 (19)	90	<1

A tabela 1 apresenta o estudo do efeito dos diferentes parâmetros nesta reação. Pode se ressaltar que a carbonilação do propionato de 1-feniletila só ocorre em presença do conjunto: complexo de paládio/trifenilfosfina/ácido tetrafluorobórico (testes 1 a 5), na ausência de ao menos um destes componentes não há carbonilação. Em relação aos complexos metálicos enquanto que os complexos divalentes PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Pd(acac)<sub>2</sub> são ativos o complexo zerovalente Pd(dba)<sub>2</sub> não conduz a nenhum produto de carbonilação (testes 2, 6 e 7). A fosfina é necessária para a atividade em carbonilação e pode tanto estar contida no complexo como ser adicionada separadamente (testes 1 e 3). Este ligante deve ter provavelmente o papel de estabilizar as espécies ativas, uma vez que ao final da reação, em presença de trifenilfosfina a solução tem cor amarela e a quantidade de paládio metálico é mínima, enquanto que na sua ausência todo paládio precipita sob forma de paládio metálico. Cabe ressaltar que os resultados obtidos em presença do complexo PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> são idênticos aos observados para o sistema PdCl<sub>2</sub> + 2 PPh<sub>3</sub>. Por outro lado, o ácido tetrafluorobórico é o responsável pela alta conversão do substrato, independente da presença ou não do paládio e da fosfina. A substituição deste ácido pelo ácido clorídrico leva a uma baixa na conversão e principalmente na atividade em carbonilação (teste 8). A presença de metanol influi drasticamente na reatividade do sistema (testes 2, 13 e 14). Na sua ausência ocorre somente a formação de oligômeros, enquanto que se ele está em excesso (2:1 - metanol-substrato) a atividade tanto em carbonilação quanto oligomerização diminuem.

A análise dos resultados descritos acima, bem como o estudo da evolução da reação em ausência de complexo de paládio, trifenilfosfina e monóxido de carbono, comprovou que o ácido tetrafluorobórico é responsável pela transformação do propionato de 1-feniletila nos compostos 3 por reações de substituição nucleofílica, e no estireno via desidratação (esquema 1). Da mesma forma os compostos 3 são transformados em estireno ao mesmo tempo que este sofre uma oligomerização catiônica gerando os produtos pesados. Na presença do complexo de paládio e de monóxido de carbono a situação é semelhante à observada anteriormente: o propionato de 1-feniletila é primeiro transformado nos compostos 3 e estireno, que conduzem em seguida não só aos oligômeros mas também aos produtos de carbonilação 1 e 2. Após 24 horas de reação se obtém 50% de produtos de carbonilação e 50% de produtos de oligomerização. É interessante notar que a exceção da reação em presença de ácido clorídrico, todas as condições que levaram a formação de produtos de carbonilação apresentaram uma regioseletividade similar (aproximadamente 20% isômero ramificado  $\alpha$  e 80% de isômero linear  $\beta$ ) e que esta regioseletividade não varia significativamente com o tempo.



Esquema 1

Os resultados acima sugerem que os produtos de carbonilação não são formados a partir do propionato de 1-feniletila mas sim dos produtos derivados dele. Esta hipótese foi comprovada pela carbonilação dos compostos 3 e do estireno nas mesmas condições usadas para o propionato de 1-feniletila (Tabela 2).

Tabela 2. Carbonilação dos diferentes substratos benzílicos (condições: substrato = 50 mmol; MeOH = 50 mmol; PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 0,5 mmol; HBF<sub>4</sub> = 5 mmol; CO = 50 bar; T = 90°C; tempo = 6 horas).

Teste	Substrato	MeOH	Conv. (%)	1+2 (%)	3 (%)	Outros	1 : 2
15	PhCH(Me)OCOEt	-	100	-	-	100	-
2	PhCH(Me)OCOEt	+	91	35	31	20	20 : 80
16	PhCH(Me)OMe	-	38	13	-	24	27 : 73
17	PhCH(Me)OMe	+	15	4	-	9	25 : 75
18	PhCH(Me)OH	-	99	11	-	79	27 : 73
19	PhCH(Me)OH	+	96	20	61	9	20 : 80
20	PhCH=CH <sub>2</sub>	-	100	-	-	100	-
21	PhCH=CH <sub>2</sub>	+	100	5	8	82	55 : 45

Dentre os substratos acima mostrados, o 1-métoxi-1-feniletano (**3b**) conduz a menor conversão e rendimento em produtos de carbonilação. Os outros três substratos apresentam uma conversão elevada, mas o propionato de 1-feniletila conduz aos melhores rendimentos em carbonilação. A presença de um nucleófilo (metanol) é necessária para a alcóxicarbonilação do propionato de 1-feniletila e do estireno e sua concentração influencia a atividade em carbonilação em todos os casos. Para os quatro substratos examinados um excesso de metanol diminui a atividade em carbonilação. O 1-métoxi-1-feniletano, que possui um grupo metóxi na sua estrutura, conduz a melhores resultados na ausência de metanol. No caso do 1-feniletano em presença de metanol os resultados são próximos aos obtidos com o propionato de 1-feniletila, sendo que a diferença de atividade é devida provavelmente as diferenças de concentração de metanol no meio, uma vez que no caso do propionato de 1-feniletila parte do metanol é transformada em propionato de metila. A carbonilação do 1-feniletano na ausência de metanol conduz a um rendimento menor em carbonilação evidenciando que este álcool secundário não é tão bom nucleófilo quanto o metanol. Finalmente, mesmo em presença de metanol o estireno leva essencialmente a formação de oligômeros. O que mostra porque nos sistemas descritos na literatura que são ativos e seletivos de alcóxicarbonilação do estireno usam o álcool em grande excesso [6, 7].

Tanto a carbonilação do propionato de feniletila, quanto do 1-feniletano e do 1-métoxi-1-feniletano são regioseletivas no isômero linear β (**2**) que representa aproximadamente 80% dos produtos de carbonilação. Esta regioseletividade é inversa a obtida para o estireno nas mesmas condições e diferente da maioria das reações que produzem os compostos arilpropionílicos, onde o isômero ramificado é sempre predominante [3-9]. Além disso no caso do estireno a espécie ativa seria um paládio zerovalente e este tipo de complexo é inativo na carbonilação do propionato de 1-feniletila. Este conjunto de resultados sugere que o mecanismo neste caso não seja o mesmo. Entretanto a natureza deste mecanismo ainda não é clara.

#### 4. CONCLUSÃO

Em conclusão nos mostramos que a carbonilação de um ester 1-fenilético é possível e ela pode ser estendida aos respectivos álcool e ester. A reação é realizada em condições relativamente brandas usando um sistema catalítico simples. Os rendimentos em carbonilação são médios (até 50%) com uma regioseletividade de 20% em α e 80% em β. A única reação secundária inconveniente é a oligomerização, uma vez que os outros produtos secundários podem ser também carbonilados.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Laboratoire de Chimie de Coordination - Toulouse - França. Agradecemos ao CNRS pelo apoio financeiro e ao acordo CAPES/COFECUB pela bolsa (A.L.M.)

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. P. Rieu, A. Boucherle, H. Cousse, G. Mouzin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4095.
- [2] A. S. C. Chan, *CHEMTECH*, **1993**, (march), 46.
- [3] F. Francalacini, A. Gardano, M. Foà, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 2777.
- [4] F. Francalacini, M. Foà, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 59.
- [5] B. C. Stahly, R. W. Lin, E. E. Atkinson Jr. (Ethyl Corp.) *U.S. Patente*, US 4,990,658 (1991); *Chem. Abstr.*, **1991**, 114, 24696c.
- [6] M. Takeda, M. Uchide, H. Iwane (Mitsubishi Petr. Co.) *Ger. Offen.* 2,646,792 (1977); *Chem. Abstr.*, **1977**, 87, 67848x.
- [7] Y. Tokumoto, I. Shimizu, S. Inoue (Nippon Petr. Co.) *Eur. Pat. Appl.* EP 414, 207 (1991); *Chem. Abstr.*, **1991**, 114, 228540f.
- [8] V. Elango, K. G. Davenport, M. A. Murphy, G. N. Mott, G. E. Zey, L. B. Smith, G. L. Moss (Hoechst Celanese) *Eur. Pat. Appl.* EP 400,892 (1990); *Chem. Abstr.*, **1991**, 114, 206780k.
- [9] J. M. Baird, J. R. Kern, G. R. Lee, D. J. Morgan Jr., M. L. Sparacino, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1928.
- [10] M. C. Bonnet, J. Coombes, B. Manzano, D. Neibecker, I. Tkatchenko *J. Mol. Cat.* **1989**, *52*, 263.
- [11] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1985**, 18.
- [12] M. F. Dettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, **1977**, *17*, 134.
- [13] W. Swodenk, G. Sharpe, W. Donfeldt (Bayer) *Ger. Offen.* 1904235 (1970); *Chem. Abstr.*, **1970**, *73*, 76663.

TETRACLORO DE TITÂNIO HETEROGENEIZADO EM DIÓXIDO DE TITÂNIO  
REDUZIDO COMO CATALISADOR DE ZIEGLER-NATTA

.Alexandre Espeleta<sup>1</sup>  
.Annegret Noll<sup>2</sup>  
.Ulf Schuchardt<sup>3</sup>

RESUMO

Estudamos a influência do modo de preparação do catalisador de  $TiCl_4$  heterogeneizado em  $TiO_2$  quimicamente reduzido utilizado na polimerização de propeno. Para isso, a quantidade do agente redutor,  $n-BuLi$ , e do  $TiCl_4$  foram variadas. A caracterização do óxido reduzido e do catalisador heterogeneizado mostrou que a quantidade de  $n-BuLi$  é o fator determinante para a heterogeneização. Para as melhores condições de síntese do catalisador, a atividade do sistema foi de 20 g PP/mol  $Ti \cdot h \cdot bar$ . O polipropileno obtido é altamente isotático ( $I = 94\%$ ) e possui ponto de fusão de  $168^\circ C$ .

ABSTRACT

The synthesis of  $TiCl_4$  supported on chemically reduced  $TiO_2$  was studied in order to optimize the polymerization behavior of this system. For this purpose, the quantities of the reducing agent,  $BuLi$ , and of  $TiCl_4$  were varied. Characterization of the reduced oxide and of the heterogenized catalyst proved the quantity of  $BuLi$  as the determining factor for heterogenization. Under optimized conditions of catalyst synthesis, this Ziegler-Natta system shows activities of 20 kg/mol  $Ti \cdot h \cdot bar$  in propylene polymerization. The polypropylene produced is highly isotactic ( $I = 94\%$ ) and possesses a melting point of  $168^\circ C$ .

<sup>1</sup> Químico, Mestrando do Instituto de Química da UNICAMP  
<sup>2</sup> Química, Pesquisadora Visitante do Instituto de Química da UNICAMP  
<sup>3</sup> Químico, Prof. Titular do Instituto de Química da UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos catalisadores comerciais para polimerização de olefinas é suportada em sólidos a fim de melhorar sua atividade e a qualidade dos produtos obtidos. Os suportes mais comuns são o cloreto de magnésio, o grafite, os polímeros inertes e alguns óxidos de metais [1,2]. Por causa da importância das interações catalisador-suporte na catálise heterogênea, a utilização de óxidos, especialmente do tipo n como o óxido de titânio, é interessante. A literatura descreve o uso de  $TiO_2$  como suporte para catalisadores de Ziegler-Natta baseado em titânio, no entanto a atividade desses catalisadores na polimerização de etileno e propeno é baixa [2]. Como os catalisadores de Ziegler-Natta têm caráter ácido, a interação e a atividade catalítica são melhores quando o suporte óxido é mais básico. O caráter básico dos óxidos do tipo n, como consequência de sua leve deficiência em oxigênio, pode ser aumentado através de redução química ou pelo uso de radiação ultravioleta [3]. O óxido de titânio, quando quimicamente reduzido, perde átomos de oxigênio e os elétrons livres são transferidos para cátions metálicos adjacentes; conseqüentemente, a superfície do óxido torna-se mais rica em defeitos e é mais ativa para quimissorção [4].

Heterogeneizamos  $TiCl_4$  em diferentes óxidos do tipo n, os quais foram reduzidos com butil-lítio [5,6]. Os primeiros resultados mostraram que o sistema  $TiCl_4/TiO_2$  red./ $AlEt_3$ , que foi patenteado [7], é bem ativo na polimerização de etileno ( $A = 7600$  kg PE/mol  $Ti \cdot bar \cdot h$ ) produzindo polietileno de alto peso molecular ( $M_v = 1900$  kg/mol) e polipropileno de alta isotaticidade ( $I = 94\%$ ) [6].

Nesta etapa do trabalho determinamos a quantidade de polímero produzida por unidade de massa do catalisador (produtividade) e por mol de centros ativos (atividade), a cinética de polimerização e a caracterização do polipropileno obtido para o catalisador  $TiCl_4/TiO_2$  em função das variações no processo de síntese do catalisador.

2. PARTE EXPERIMENTAL2.1 Materiais

Os seguintes reagentes e solvente foram utilizados:  $TiO_2$  anatase (99,5%, Riedel-de Haën); n-heptano p.a. (> 99%, Aldrich) refluxado com sódio/potássio sob atmosfera inerte por 24 h e recém destilado;  $TiCl_4$  destilado (99%, Aldrich); n-butil-lítio 2,5 M em hexano (Aldrich);  $AlEt_3$  1 M em octano (Polibrasil).

## 2.2 Preparação dos catalisadores

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte, utilizando-se a técnica de Schlenk. 500 mg de  $\text{TiO}_2$  foram tratados a  $200^\circ\text{C}$  sob vácuo por 2 h, suspensos em 1 mL de n-heptano e reduzidos com quantidades variadas de n-butil-lítio (0,5 - 4,5 mmol de n-butil-lítio/g  $\text{TiO}_2$ ). O  $\text{TiO}_2$  reduzido foi lavado com 5 frações de 1 mL de n-heptano. Adicionou-se  $\text{TiCl}_4$  na proporção de 1/0,7 com o n-BuLi e deixou-se sob agitação por 30 min a  $50^\circ\text{C}$ . O catalisador foi lavado de maneira análoga ao óxido reduzido. O solvente utilizado foi evaporado a vácuo. O catalisador, que tem o aspecto de um pó marron, foi seco a  $50^\circ\text{C}$  a vácuo e selado sob vácuo em ampolas de vidro.

## 2.3 Polimerização de propileno

Todas as polimerizações foram conduzidas sob atmosfera inerte, em um reator de vidro de capacidade de 1 L (Büchi). As polimerizações foram realizadas após a secagem do reator a  $100^\circ\text{C}$  por 2 h sob vácuo. Ao reator a  $50^\circ\text{C}$ , adicionou-se 50 mL de n-heptano, 2 mL de trietil-alumínio e, tipicamente, 200 mg do catalisador, deixando-se agitar por 10 min para termostatar o meio. Foram então introduzidos 2 bar do propeno sob agitação constante de 200 rpm, deixando-se a reação prosseguir por, tipicamente, 15 min. As reações foram interrompidas pela adição de etanol ao reator. A mistura reacional foi adicionada a 100 mL de uma solução de HCl em etanol (10 v/v%). A fase orgânica foi lavada 3 vezes com água, evaporada e o polímero precipitado foi seco em estufa a  $120^\circ\text{C}$  [6].

## 2.4 Métodos

A determinação da concentração de titânio heterogeneizado no catalisador foi feita por duas maneiras diferentes: a) Por hidrólise: 100 mg de catalisador foram adicionados em um Erlenmeyer contendo 25 mL de água. O HCl produzido pela hidrólise do cloreto de titânio foi titulado potenciométricamente com uma solução padrão de NaOH 0,1 M. Calculou-se a quantidade de titânio heterogeneizado assumindo a relação 4Cl:1Ti. b) Por gravimetria: A diferença entre as massas do óxido de titânio reduzido e do catalisador, determinadas em balança analítica, foi atribuída à quantidade de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada sobre o óxido. A determinação de Ti(III) no dióxido de titânio reduzido e no catalisador foi efetuada utilizando-se uma ampola contendo o catalisador ou o  $\text{TiO}_2$  reduzido (tipicamente 50 mg), cujo conteúdo foi adicionado a 50 mL de uma solução contendo 0,1 mg de Fe(III)/mL. A concentração de Fe(II) no sobrenadante foi determinada conforme descrito por Müller et al. [8,9].

O polipropileno foi caracterizado pelo índice de isotaticidade por 3 maneiras diferentes: a) Por solubilidade: Extração do produto com n-heptano em ebulição [10]. b) Por espectroscopia IV: Os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr em um aparelho FTIR 600 Perkin Elmer e foram analisadas as bandas do polipropileno a 998 e  $974\text{ cm}^{-1}$  [11]. c) Por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  [12]: Os espectros foram medidos em um aparelho de Bruker AC 300/P a  $100^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4/\text{DMSO-D}_6$  como solvente e referência [6]. O ponto de fusão das amostras foi determinado por calorimetria diferencial de varredura utilizando um aparelho DSC 2910 de TA Instruments com uma velocidade de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  [6].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A redução do  $\text{TiO}_2$ , que antecede a heterogeneização do  $\text{TiCl}_4$ , é caracterizada pela mudança na cor do óxido branco para azul marinho [8], cuja intensidade varia com a quantidade de redutor (n-butil-lítio) empregada. Na etapa de heterogeneização do  $\text{TiCl}_4$ , observa-se um escurecimento gradual do  $\text{TiO}_2$  reduzido e, após 10 min, o sistema adquire coloração marrom, cuja intensidade varia com a quantidade de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada. A cor marrom é típica para a forma estrutural do  $\beta\text{-TiCl}_3$  [13]. Quando o catalisador é selado sob vácuo ( $10^{-2}$  bar) e aquecido a  $250^\circ\text{C}$  por 2h, sua cor muda para violeta, típica da forma do  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , evidenciando que o óxido reduzido provoca redução do  $\text{TiCl}_4$  e produção de quantidades significativas de  $\text{TiCl}_3$ .

A concentração de  $\text{TiCl}_4$  no catalisador foi determinada por gravimetria e por hidrólise. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos através de cada um desses métodos na análise de um catalisador. O resultado da gravimetria provavelmente é o mais preciso, mas por ser muito trabalhoso não pode ser usado na rotina. A determinação por hidrólise é a mais simples, mais rápida e a que consome menor quantidade de amostra. Por esses motivos foi preferencialmente empregada, apesar de não ser totalmente concordante com a gravimetria.

A quantidade de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada é função do grau de redução do  $\text{TiO}_2$ , avaliado pela determinação da concentração de Ti(III) no óxido reduzido. O gráfico 1 mostra, em função da quantidade de n-butil-lítio empregada na redução do suporte do catalisador, os resultados das análises de Ti(III)/g de  $\text{TiO}_2$  reduzido, Ti(III)/g de catalisador e, pelo método da hidrólise,  $\text{TiCl}_4/\text{g}$  de catalisador. Observa-se que o grau de redução do  $\text{TiO}_2$

Tabela 1: Quantidade de  $TiCl_4$  heterogeneizado, utilizando-se 3,4 mmol de n-butil-lítio/g de  $TiO_2$  e 4,9 mmol de  $TiCl_4$ .

Metodologia Analítica	mmol de $TiCl_4$ /g de catalisador
Gravimetria	1.10
Hidrólise	1.13

determina a quantidade de  $TiCl_4$  heterogeneizada. Quando a redução é realizada com razões maiores que 3 mmol de n-butil-lítio/g de  $TiO_2$ , o grau de redução do óxido tende a saturar. Conseqüentemente, a concentração de  $TiCl_4$  no catalisador também tende à saturação.

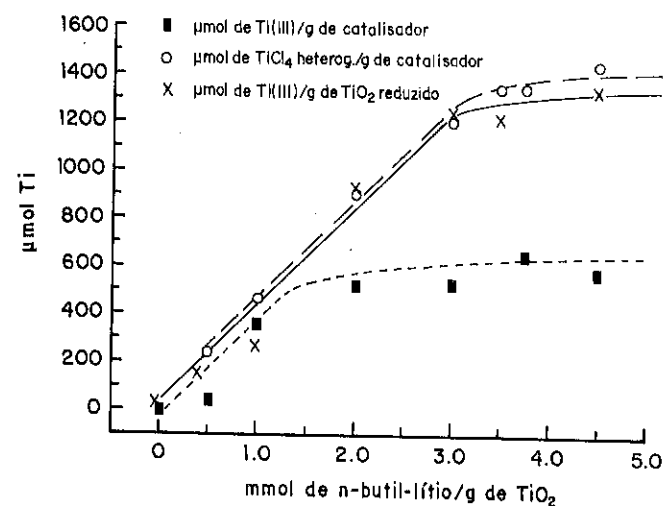


Gráfico 1: Variação da concentração de  $Ti(III)$  no  $TiO_2$  reduzido e de  $Ti(III)$  e  $TiCl_4$  no catalisador em função da quantidade de n-BuLi empregada na redução do suporte.

O grau de redução do catalisador foi avaliado da mesma maneira que para o  $TiO_2$  reduzido. Embora o método empregado não permita distinguir a localização dos átomos de  $Ti$ , é provável que eles se localizem nos centros de cloreto de titânio do catalisador, que são muito mais ácidos. Pelo gráfico vemos que a concentração de  $Ti(III)$  no catalisador começa a ficar saturada quando o suporte passa a ser reduzido com quantidades superiores a 1,5 mmol de n-butil-lítio/g de  $TiO_2$ . Além disso, nota-se que a partir desse mesmo ponto ocorre um aumento acentuado da quantidade de  $TiCl_4$  heterogeneizada em relação à concentração de  $Ti(III)$  no

catalisador. Acreditamos que só uma parte do  $TiCl_4$  heterogeneizado é reduzida por  $Ti(III)$ .

Os catalisadores caracterizados no gráfico 1 foram testados na polimerização de propeno. A produtividade dos catalisadores, expressa em g de PP produzido/g de catalisador, e o índice de isotaticidade do polímero produzido, encontram-se no gráfico 2. É possível notar que quanto maior a produtividade, maior o índice de isotaticidade do polipropileno produzido, ou seja, a variação da produtividade do catalisador deve-se principalmente à variação na concentração dos centros estereoespecíficos (aqueles que produzem polipropileno isotático). A produtividade máxima foi obtida para o catalisador sintetizado utilizando-se 1,5 mmol de n-butil-lítio/g de  $TiO_2$ , que corresponde ao ponto onde a concentração de  $Ti(III)$  no catalisador começa ficar saturada. Esperávamos que a atividade do catalisador fosse diretamente proporcional à quantidade de  $TiCl_4$  heterogeneizada, mas os resultados do gráfico 2 indicam que a atividade está relacionada com a relação  $Ti(III)/TiCl_4$  no catalisador. O sistema catalítico mais produtivo apresentou uma atividade de 20 g de PP/mol de  $Ti \cdot h \cdot bar$ .

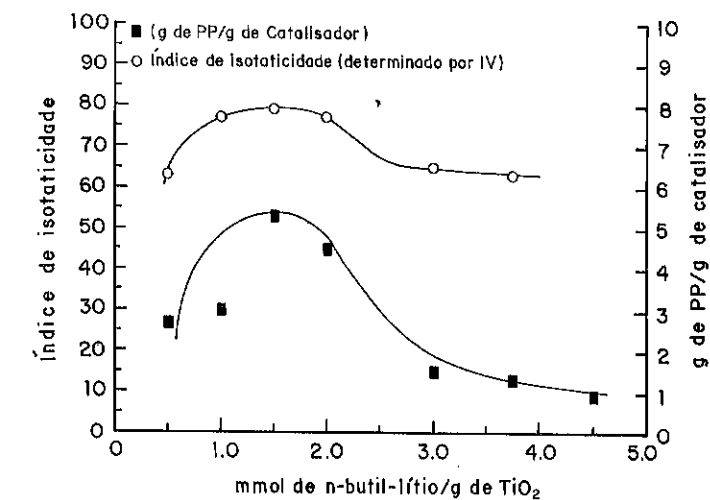


Gráfico 2: Produtividade em g PP/g de cat. e isotaticidade do PP produzido em função da quantidade de n-BuLi (condições: 15 min,  $50^\circ C$ , 2 bar de propeno, 100 mg de catalisador, 1 mmol de co-catalisador)

O polipropileno produzido foi caracterizado quanto à isotaticidade, à temperatura de fusão e ao peso molecular viscosimétrico médio. O ponto



de fusão, determinado por DSC, foi de 163°C para o polímero bruto e 168°C para a fração polimérica insolúvel em n-heptano. O peso molecular viscosimétrico para o polímero bruto foi de 370 kg/mol. A isotaticidade do polímero foi determinada por IV e RMN de  $^{13}\text{C}$  e os resultados encontram-se na tabela 2.

Tabela 2: Comparação dos índices de isotaticidade (I) determinados por IV, RMN de  $^{13}\text{C}$  e por extração com n-heptano.

Método	I.PP1. bruto	I.PP1. extr.	I.PP2. bruto	I.PP2. extr.
IV	78%	96%	75%	96%
Extração	74%	100%	70%	100%
RMN de $^{13}\text{C}$	76%	92%	76%	94%

PP1.=Polipropileno produzido em 15 min de reação com o catalisador mais eficiente; PP2.=idem PP1., mas polimerizado por 1 h.

Considerando-se que o sistema  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  não utiliza nenhum agente modificador (base de Lewis) para aumentar sua estereoespecificidade, a fração solúvel de polipropileno produzido foi considerada baixa. Os índices de isotaticidade obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$  e por IV são razoavelmente concordantes e indicam a presença de sítios altamente estereoespecíficos. Este resultado é bastante surpreendente, tendo em vista, que  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizado em  $\text{MgCl}_2$  produz, em ausência de doadores de elétrons, polipropileno com somente 21% de isotaticidade [14].

#### 4. CONCLUSÕES

Verificou-se que o fator determinante das propriedades desse sistema é o grau de redução do suporte ( $\text{TiO}_2$ ), que precede a heterogeneização do catalisador ( $\text{TiCl}_4$ ). A produtividade máxima do catalisador foi obtida para a redução do suporte com 1,5 mmol de n-butil-lítio/g de  $\text{TiO}_2$  e equivale a 20 g de PP/(mol de Ti·h·bar). O polipropileno produzido possui 94% de isotaticidade, 168°C de ponto de fusão e peso molecular viscosimétrico médio de 370 Kg/mol.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e à FINEP-PRONAC pelo suporte financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1980.
- [2] A. Wasilewski, S. Pasynkiewicz e W. Skupinski, *Przem. Chem.*, **65**, 19 (1986).
- [3] R.F. Howe e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4495 (1985)
- [4] V.E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.*, **14**, 175 (1983).
- [5] M.A. Nobre, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- [6] S. Jericó, U. Schuchardt, W. Kaminsky e I. Joekes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 929 (1994).
- [7] S. Jericó de Carvalho, U.F. Schuchardt, I. Joekes e M.A. Nobre, *Braz. Pat.*, **92/03055** (1992).
- [8] R.P. Müller, J. Steinle e H.P. Boehm, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 864 (1990).
- [9] A. Vogel *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman Scientific & Technical, 4ª ed., New York, 1989, p.741.
- [10] M. Härkönen e J.V. Seppälä, *Makromol. Chem.*, **192**, 721 (1991).
- [11] J.P. Luongo, *J. Polym. Sci.*, **42**, 139 (1960).
- [12] A. Zambelli, *Macromolecules*, **8**, 687 (1975).
- [13] R.J.H. Clark, *The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Pergamon Press, Oxford, 1975, p., 368.
- [14] P. Pino e R. Mühlhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 857 (1980).

CATALISE HOMOGÊNEA DE POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE DE DERIVADO DO  
7-OXANORBORNENO POR COMPLEXO DE RUTÊNIO

• Nougá Cardoso Batistal  
• Benedito dos Santos Lima Neto<sup>2</sup>  
• Douglas Wagner Franco<sup>3</sup>

**RESUMO**

Exo-exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-5-eno-2,3-dicarboxílico foi polimerizado via reação de metátese por abertura de anel (ROMP), catalisada por composto gerado *in situ* a partir do tricloreto de rutênio, em solução aquo-etanólica (1:1, v/v), a 50,0°C e pressão ambiente. Estudos em diferentes concentrações de monômero e metal, e em função do tempo, indicaram que nas condições de trabalho onde [monômero] ~ 2,0 M, [metal] ~ 20 mM, e após 4 horas de reação, o rendimento de polímero isolado foi melhor que 80%. Ainda, no polímero isolado, determinou-se menos que 0,5% de contaminação por metal. A constante de velocidade de polimerização ( $k_{obs}$ ) foi acompanhada por RMN-<sup>13</sup>C em função do tempo, concentração de monômero e rutênio. Os resultados evidenciaram a existência de um período de indução e que  $k_{obs}$  aumenta linearmente com [rutênio] até aproximadamente 40 mM. Gráficos de  $k_{obs}$  versus [rutênio] forneceram o valor de  $3,0 \times 10^{-2}$  e  $2,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  para concentração de monômero igual a 1,7 e 2,4 M, respectivamente.

**ABSTRACT**

The exo-exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid (I) was polymerized by ring opening metathesis reaction, catalysed by a generated *in situ* compound from a aquo-ethanolic (1:1 v/v) solution of  $\text{RuCl}_3$ , at 50.0°C and ambient pressure. The studies in different monomer and metal concentrations, and in function of time indicated that for [monomer] ~ 2.0 M and [metal] ~ 20 mM, after 4 hour, the polymer yield was ~ 80%. The isolated polymer showed less than 0.5% of metal contamination. The polymerization rate constant,  $k_{obs}$ , was followed by <sup>13</sup>C NMR in

<sup>1</sup> Pós-Graduando, Instituto de Química de São Carlos/USP  
<sup>2</sup> Professor Doutor, Instituto de Química de São Carlos/USP  
<sup>3</sup> Professor Titular, Instituto de Química de São Carlos/USP

function of time, monomer and ruthenium concentration. The obtained results indicated the presence of a induction time and a linear increase of  $k_{obs}$  [ruthenium] until 40 mM. The slopes of  $k_{obs}$  versus [Ruthenium] plots are  $3,0 \times 10^{-2}$  and  $2,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  for monomer concentration equal to 1.7 and 2.4 M, respectively.

**1. INTRODUÇÃO**

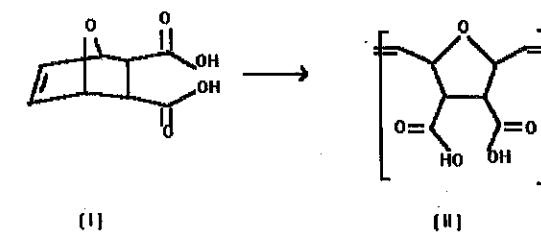
Publicações recentes [1,2,3] têm descrito reações de polimerização via metátese de abertura de anel (ring-opening metathesis polymerization, ROMP) de derivados de 7-oxanorborno catalisadas por compostos de rutênio. Interessados em contribuir com informações adicionais para a cinética e para o mecanismo deste tipo de sistema, temos investigado a polimerização do ácido exo,exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-5-eno-2,3-dicarboxílico, catalisada por tricloreto de rutênio em solução aquo-etanólica. Descreveremos aqui estudos iniciais de otimização das condições reacionais e estudos cinéticos empregando-se técnicas de ressonância magnética nuclear.

A importância do conhecimento da dinâmica destas reações deverá ser de grande valia no sentido da modelagem de novos catalisadores.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica, e foram usados sem nenhum tratamento prévio. O anidrido exo-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e água deuterada foram adquiridos da Aldrich. Demais reagentes e solventes foram de procedência Merck.

O monômero de interesse (I) é obtido em soluções por hidrólise do respectivo anidrido. O polímero poli (ácido exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-5-eno-2,3-dicarboxílico), (II), produto da reação de interesse, foi caracterizado por infravermelho e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, de acordo com a literatura [2].



As reações de polimerização em estudo foram efetuadas em atmosfera ambiente.

A síntese do polímero foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: dissolveu-se o monômero em etanol/água (1:1 v/v), e em seguida adicionou-se a massa do  $\text{RuCl}_3$ . Todos os experimentos foram realizados a  $(50,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  em frasco tipo schlenk. Durante o transcorrer da reação de polimerização do composto (I), originando o polímero (II), a solução apresenta sucessivas mudanças em sua coloração: inicia-se com um marrom escuro, passando por vinho e originando finalmente uma solução amarela. Observa-se também um grande aumento na viscosidade do meio durante a formação do polímero. No final da reação o polímero foi precipitado pela adição de  $\text{HCl}$  1,0 M, isolado por decantação, redissolvido em metanol e reprecitado pela adição de  $\text{HCl}$  1,0 M; separado novamente por decantação, seco a vácuo durante 15 horas.

A determinação de teor de rutênio foi efetuada como se segue: a uma massa conhecida de polímero ( $\pm 300$  mg) em um frasco de digestão de Kjeldahl, adicionou-se 50 mg de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Aqueceu-se o sistema até a completa digestão do polímero. A solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente, e em seguida adicionou-se 6 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Aqueceu-se novamente o sistema até a solução tornar-se límpida. Determinou-se a concentração de rutênio por absorção atômica, em um espectrofotômetro Hitachi model Z-8100, acoplado com uma lâmpada de rutênio (349,9 nm).

As medidas cinéticas foram efetuadas acompanhando-se a diminuição da intensidade do pico dos carbonos (137 ppm) referente à dupla olefínica existente no monômero, por RMN  $^{13}\text{C}$ ; empregou-se um espectrômetro Bruker AC-200, operando em 50 MHz. O aparelho foi programado para obtenção de espectros com intervalo de pulso de 1,3 s, ângulo de  $40^\circ$ , tempo de aquisição de cada espectro de 4,4 minutos. Os solventes utilizados foram etanol/ $\text{D}_2\text{O}$  (1:1, v/v), e a temperatura foi de  $(50,0 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os valores de rendimento da polimerização por reação de metátese em função do tempo. Observa-se um brusco aumento nos valores de rendimento até o período de 2 - 3 horas, atingindo-se após 4 horas de reação valores de  $(50 \pm 5)\%$ . Os valores de rendimento para 4 horas de reação não se apresentaram sensíveis à variação da concentração do monômero no intervalo 1,7 - 3,5 M. Nesta última condição, obteve-se para o rendimento de polimerização o valor de  $(55 \pm 5)\%$ .

Experimentos realizados em diferentes concentrações de metal, com concentração de monômero igual a 2,0 M (Figura 2), indicam que o rendimento de polimerização é função da concentração de rutênio até aproximadamente o valor de 20 mM. Análises do teor de rutênio no material polimérico isolado indicaram a presença de metal na faixa

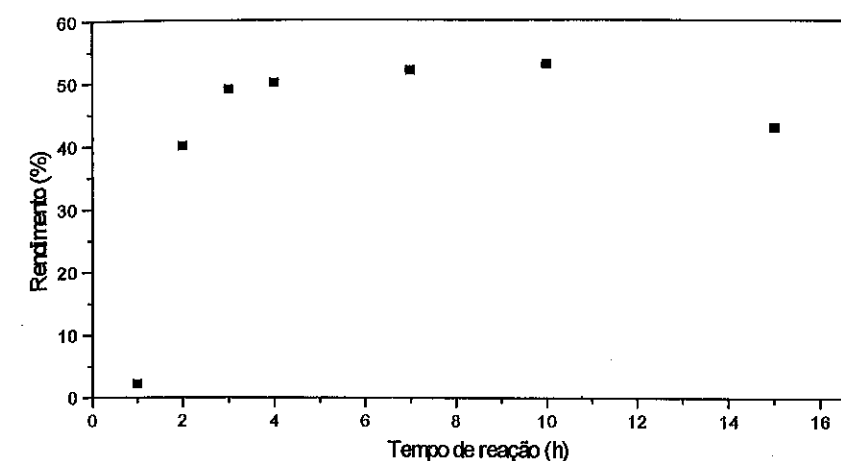


Figura - 1. Rendimento reacional em função do tempo para a reação de polimerização do monômero I.  $[\text{monômero}]_1 = 2,0 \text{ M}$ ;  $[\text{metal}] = 10,0 \text{ mM}$ , em aquo-etanol(1:1,v/v) e  $50,0^\circ\text{C}$

de 800 a 1400 ppm. Este teor médio de rutênio é inferior a 0,5% da massa de polímero isolado e menos que 20% da massa de rutênio utilizada, em todos os estudos envolvendo  $C_{\text{Ru}} \leq 20 \text{ mM}$ . Já para os experimentos com 40 mM de rutênio, a quantidade de metal retida no polímero é em média de 4700 ppm. Este fato pode ser um indicativo de que não se deva trabalhar com altas concentrações de rutênio, já que este metal ficará retido no material isolado. Até o momento, as melhores condições reacionais observadas são:  $[\text{monômero}] \sim 2,0 \text{ mM}$ ,  $[\text{metal}] \sim 20 \text{ mM}$ , e 4 horas de reação.

Estudos em diferentes temperaturas estão em curso. Não obteve-se material polimérico isolado em experimentos realizados na ausência de rutênio, após 30 dias.

Estudos cinéticos para a formação de polímero foram monitorados registrando-se o decréscimo na intensidade da ressonância em  $\delta_c = 137 \text{ ppm}$ , atribuído aos carbonos olefínicos do monômero.

A conversão para polímero em função do tempo pode ser ilustrada no gráfico da recíproco da concentração de monômero versus o tempo (Figura 3), para diferentes concentrações de metal. Observou-se que o processo passa por um período inicial lento, seguido de uma etapa mais rápida, representada pelas linhas retas de maiores coeficientes angulares.

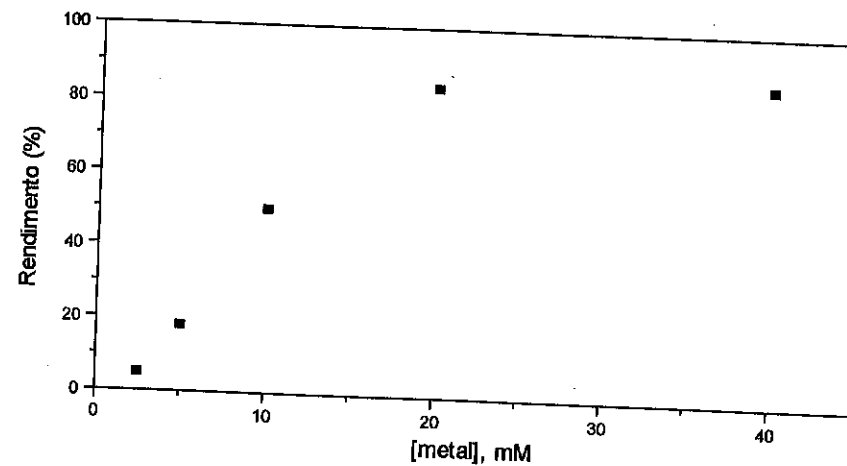


Figura - 2. Rendimento reacional em função da concentração do metal para a reação do monômero I.  $[\text{monômero}]_i = 2,0 \text{ M}$ , em aquo-etanol (1:1, v/v) e  $50,0^\circ\text{C}$ .

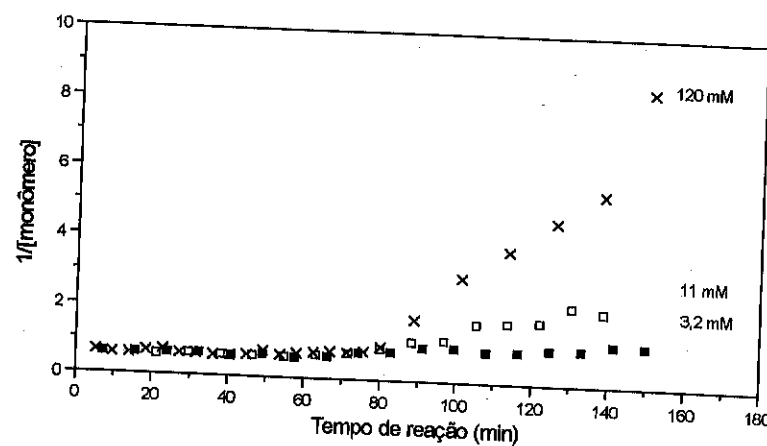


Figura - 3. Recíproco da concentração do monômero em função do tempo de polimerização para três concentrações de metal diferentes,  $[\text{monômero}]_i = 1,7 \text{ M}$ , em aquo-etanol (1:1, v/v) e  $50,0^\circ\text{C}$ .

A etapa lenta do processo tem sido interpretada como sendo um período de indução onde ocorre a formação da espécie catalítica ativa, a partir de  $\text{RuCl}_3$ . A etapa mais rápida deve ser referente ao processo catalítico propriamente dito.

O espectro de RPE da mistura  $\text{RuCl}_3$  e monômero, recentemente preparada, indica a presença de apenas uma espécie paramagnética. No decorrer do processo, o espectro torna-se mais rico, indicando a presença de mais de uma espécie paramagnética. Ao término da reação, o espectro novamente simplifica-se e a concentração de espécies paramagnéticas em muito diminui. Estes estudos estão em andamento na tentativa de obter-se informações consistentes sobre o estado de oxidação do metal durante o ciclo catalítico, bem como seu ambiente de coordenação.

As diferentes inclinações observadas na Figura 3 ilustram o efeito da concentração do catalisador e indicam o aumento da velocidade de polimerização com o aumento das concentrações. Os resultados das constantes ( $k_{\text{obs}}$ ) para diferentes concentrações iniciais do monômero são apresentados na Tabela I, tomando-se como sendo os respectivos coeficientes angulares das retas após o período de indução.

A Figura 4 mostra valores de  $k_{\text{obs}}$  versus concentração de catalisador, para  $[\text{monômero}] = 1,7$  e  $2,4 \text{ M}$ . Observa-se que as curvas apresentam o mesmo perfil com uma saturação nos valores de  $k_{\text{obs}}$  acima de  $40 \text{ mM}$ . Deve-se notar que as curvas são inversamente proporcionais às  $[\text{monômero}]$ , com coeficientes angulares iguais a  $3,0 \times 10^{-2}$  e  $2,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Estes resultados podem ser indicativos de que ocorre uma perda de

Tabela I - Valores de  $k_{\text{obs}}$  em função das concentrações de metal e de monômero, obtidos por técnicas de ressonância

[Metal] mM	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		
	[mono] = 1,7 M	[Mono] = 2,4 M	[Mono] = 2,8 M
3,2	1,1	0,42	0,23
6,3	2,0	0,62	0,48
11	3,5	1,4	4,8
14	4,5	2,5	-
28	-	6,3	1,7
32	-	-	1,5
40	12	8,0	7,2
80	15	9,2	9,5
120	15	7,5	6,5

catalisador durante o processo, seja por retenção na malha polimérica ou por coordenação do metal às duplas olefínicas (do monômero ou do polímero) em solução.

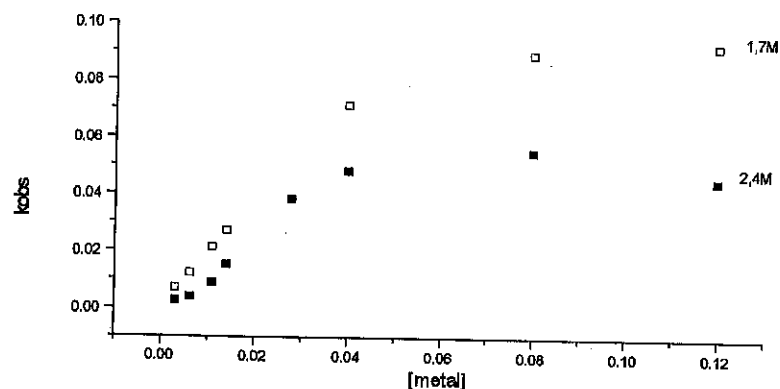


Figura - 4.  $k_{obs}$  em função da concentração do metal para concentrações diferentes de monômero, em aquo-etanol (1:1.v/v) e 50,0°C.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

1. B.M. Novak, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 7542.
2. S.P. Quayle, F. Heatley, C. Booth, Macromolecules., **1992**, 25, 2692.
3. A. Mühlebach, P. Bernhard, N. Bühler, T. Karlen, A. Ludi, J. Mol. Catal., **1994**, 90, 143.

### TELOMERIZAÇÃO ENANTIOSELETIVA DO ISOPRENO COM METANOL

- Paulo Dani<sup>1</sup>
- Jairton Dupont<sup>2</sup>
- Adriano Lisboa Monteiro<sup>3</sup>

#### RESUMO

Isopreno, quando em presença de metanol, de metóxido de sódio, de quantidades catalíticas de complexos de paládio e de ligantes quirais fosforados ou nitrogenados, fornece uma mistura de produtos constituída basicamente pelos telômeros 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (1) e 1-metóxi-2,7-dimetil-2,7-octadieno (2) e de dímeros tal como o 2,7-dimetil-1,3,7-octatrieno (3). A conversão do isopreno e a seletividade em telômeros nas reações contendo ligantes nitrogenados foi geralmente inferior à registrada com ligantes fosforados. Ligantes fosfínicos bidentados forneceram apenas misturas racêmicas do telômero 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (1), enquanto excessos enantioméricos (ee) muito modestos foram registrados com ligantes monofosforados (até 12%) e nitrogenados (até 7%).

#### ABSTRACT

Isoprene with methanol in the presence of sodium methoxide, and catalytic amounts of several palladium complexes in conjunction with homochiral P-containing (mono and bidentates) or N-containing ligands, affords mainly the telomers 1-methoxy-2,6-dimethyl-2,7-octadiene (1) and 1-methoxy-2,7-dimethyl-2,7-octadiene (2) and isoprene dimers like 2,7-dimethyl-1,3,7-octatriene (3). The isoprene conversion with catalyst based on N-containing ligand was very low, but with high selectivity on isoprene dimers. P-containing ligands increased markedly the isoprene conversion and the telomers selectivity. Racemic mixtures were observed with bidentate phosphines and modest ee were obtained with monophosphines (up to 12% ee) and N-containing ligands (up to 7% ee).

#### 1. INTRODUÇÃO

Em catálise homogênea, telomerização é definida como a reação de oligomerização de substratos diênicos (tais como butadieno, isopreno, etc) onde simultaneamente ocorre a adição de espécies nucleófilas (álcoois, aminas, aldeídos, cetonas, etc). A Fig. 1 exemplifica a telomerização para o caso do dieno mais simples, o butadieno, com um nucleófilo genérico HY (MeOH, Et<sub>2</sub>NH, AcOH etc) e supondo somente a formação de telômeros contendo duas unidades do dieno.

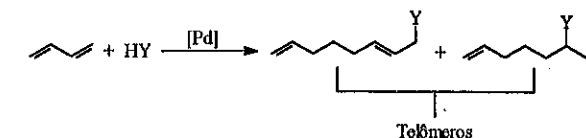


Fig. 1: Exemplo da telomerização do butadieno com um nucleófilo genérico HY.

<sup>1</sup> Mestre em Química, Estudante de Pós-Graduação, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

<sup>2</sup> Doutor em Química, Professor Adjunto, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

<sup>3</sup> Doutor em Química, Professor Adjunto, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A Fig. 1 apresenta duas características fundamentais da telomerização: a participação de somente uma molécula de nucleófilo na formação de cada telômero e o fato do nucleófilo ligar-se somente aos carbonos 1 e 3, com preferência no primeiro.

A maioria dos trabalhos da área empregam o butadieno ou o isopreno como dieno e complexos de paládio como catalisadores. Quanto aos tipos de nucleófilos já testados estes perfazem um número bastante grande de substâncias podendo-se citá-las na forma das classes a que as mesmas pertencem: álcoois (primários, secundários e terciários), amins (primárias e secundárias), amins terciárias alílicas, ácidos carboxílicos, aldeídos, silanóis, aminoácidos etc.

Esta reação, cujo mecanismo continua pouco elucidado, tem atraído a atenção de pesquisadores devido a diversidade de produtos que dela podem ser formados. Os telômeros, que são oligômeros funcionalizados, podem ser usados na síntese de plastificantes, detergentes, inseticidas e produtos naturais [1]. Em especial, cita-se aqui os telômeros do isopreno, pertencentes à importante classe dos monoterpenos, classe esta formada por uma grande variedade de substâncias encontradas na natureza, muitas das quais com interesse econômico (por exemplo, citronelol, limoneno e pinenos).

Contrariamente ao caso do butadieno, a telomerização de duas unidades isoprênicas pode teoricamente produzir até oito regioisômeros, conforme a ligação das unidades diênicas se dê pela "cabeça" (*head*, *h*) ou pela "cauda" (*tail*, *t*) e conforme também a posição onde o reagente nucleofílico liga-se. A Fig. 2 apresenta estas possibilidades.

	Telômeros Primários	Telômeros Secundários
<i>tt</i>		
<i>th</i>		
<i>ht</i>		
<i>hh</i>		

Fig. 2: Regioisômeros telômeros teoricamente possíveis de serem obtidos numa reação de telomerização do isopreno com um nucleófilo HY [2].

A telomerização do isopreno interessou-nos pelo fato de poder constituir-se numa fonte de estruturas quirais (observe pela Fig. 2 como alguns dos telômeros apresentam carbonos quirais) com emprego direto na síntese de produtos de química fina (hormônios, fragrâncias, flavorizantes, etc). Pela literatura, somente Hí dai *et alii* [3] realizaram a telomerização enantiosseletiva do isopreno fazendo uso de um complexo alílico de paládio juntamente com ligantes quirais mentilfosforados monodentados e tendo por reagente nucleofílico o metanol. Estes autores obtiveram por telômeros somente os produtos 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (1) e 1-metóxi-2,7-dimetil-2,7-octadieno (2), o primeiro num excesso enantiomérico (ee) máximo de 35%.

Desta forma resolveu-se reestudar a reação de telomerização enantiosseletiva do isopreno com metanol testando-se não somente ligantes quirais monodentados de fósforo, mas também ligantes quelantes de fósforo e ligantes nitrogenados. Cabe salientar que dos ligantes nitrogenados desejava-se conhecer, em primeiro lugar, se os mesmos possuiriam a capacidade de realizar reações de telomerização e, em segundo lugar, se seriam capazes de conduzir tais reações de modo enantiosseletivo.

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A telomerização do isopreno com metanol foi efetuada na presença de complexos de paládio e dos ligantes quirais de fósforo (+)-*nmdpp*<sup>4</sup>, (*S,R*)-*ppfa*, (*S,S*)-*diop*, (*R*)-*binap* e PPh<sub>2</sub>OMen (Men = grupo mentila) e de nitrogênio PhCH=NCH(Ph)Me (4) (derivada da (*S*)-(-)- $\alpha$ -metilbenzilamina), e *esparteína*.

Com o ligante imínico (4) sintetizou-se os ciclometalatos quirais de paládio [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NCH(Ph)Me)- $\mu$ -Br]<sub>2</sub> (5) e [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NCH(Ph)Me)cod][BF<sub>4</sub>] (6), compostos ainda inéditos, e com o ligante fosfínico PPh<sub>2</sub>OMen produziu-se o complexo quiral PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>OMen)<sub>2</sub> (7). Estes complexos foram utilizados como catalisadores nas reações de telomerização. Os demais ligantes foram empregados juntamente com o precursor catalítico [Pd(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> em reações *in situ*. Realizou-se também reações com a (+)-*nmdpp* com outros dois precursores catalíticos: Pd(*dba*)<sub>2</sub><sup>5</sup> e Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A Fig. 3 apresenta a estrutura química dos ligantes e dos complexos quirais.

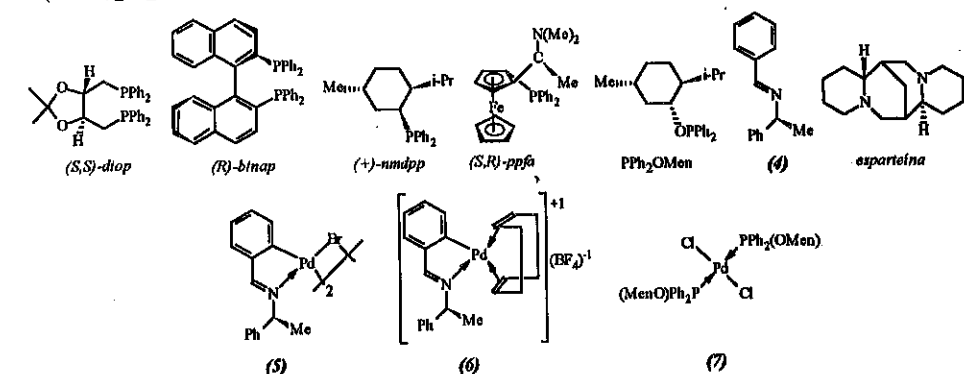


Fig. 3: Ligantes e complexos quirais empregados nas reações de telomerização enantiosseletiva do isopreno com metanol. Os complexos (5) e (6) são compostos inéditos.

As reações de telomerização, realizadas com os diversos sistemas catalíticos supracitados, forneceram por produtos basicamente duas classes de substâncias: telômeros e simples dímeros do isopreno. Tanto estes quanto aqueles eram formados por duas unidades isoprênicas em suas estruturas, não sendo observada a presença de oligômeros com um número maior de unidades diênicas.

A fase telômera era constituída basicamente por dois produtos: 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (1) e 1-metóxi-2,7-dimetil-2,7-octadieno (2), sendo o primeiro sempre obtido com maior seletividade. Da fase

<sup>4</sup> (+)-*nmdpp*: (+)-Neomenthylidiphenylphosphine. (*S,R*)-*ppfa*: (*S*)-N,N-Dimethyl-1-(*R*)-2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]ethylamine. (*S,S*)-*diop*: (+)-2,3-O-Isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(di-phenylphosphino)-butane. (*R*)-*binap*: (*R*)-(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl.  
<sup>5</sup>*dba*: dibenzilideno acetona.

dimérica conseguiu-se caracterizar o produto 2,7-dimetil-1,3,7-octatrieno (3). É importante salientar que a separação entre telômeros e dímeros é facilmente realizada por meio de uma destilação fracionada. A Fig. 4 apresenta estes produtos e a Tab. 1 resume os resultados obtidos.

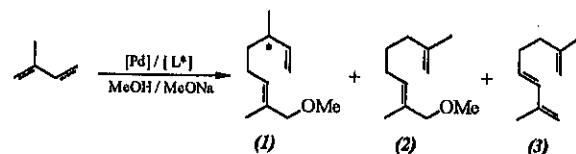


Fig. 4: Produtos obtidos nas reações de telomerização do isopreno.

Tab. 1: Conversão, frequência de rotação (FR), excesso enantiomérico (ee) e seletividades obtidos nas reações de telomerização do isopreno. Temperatura da reação: 25°C. Tempo de reação: 72 horas. [Pd]:Isopreno:Metanol:MeONa:Diclorometano = 1:2000:1000:13:1000.

Ent.	Complexo	Ligante	Pd:Lig.	Conv.(%)	FR (h <sup>-1</sup> )	ee (%)	Seletividades (%)			
							(1)	(2)	Outros telôm.	Dímeros
1	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(+)-nmdpp	1:1	59	16,4	10	44	3	2	51
2	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(+)-nmdpp	1:2	26	7,2	10	48	3	2	47
3	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(S,P)-ppfa	1:1	3	0,8	5	65	14	4	17
4	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(S,P)-ppfa	1:2	4	1,1	5	71	17	3	9
5	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	PPh <sub>2</sub> OMe	1:1	51	14,2	1	38	20	2	40
6	(7) <sup>1)</sup>	-	-	-	-	1	38	19	-	43
7	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(R)-binap <sup>2)</sup>	1:1	22	6,1	2	52	9	4	7
8	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(S,S)-diop <sup>3)</sup>	1:1	32	8,9	3	59	13	4	12
9	(5)	PPh <sub>3</sub>	1:1	21	5,8	1	65	20	4	11
10	(5)	PPh <sub>2</sub> OMe	1:1	20	5,6	2	49	12	4	35
11	(6) <sup>1)</sup>	PPh <sub>3</sub>	1:1	-	-	7	60	18	5	17
12	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	espartelna	1:1	2	0,6	6	6	9	-	85
13	Pd(dba) <sub>2</sub>	(+)-nmdpp	1:1	65	18,1	11	41	3	2	54
14	Pd(dba) <sub>2</sub>	(+)-nmdpp	1:2	17	4,7	10	57	4	4	35
15	Pd(PhCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(+)-nmdpp	1:1	39	10,8	12	43	3	2	53
16	Pd(PhCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(+)-nmdpp	1:2	46	12,8	7	53	5	3	39

1) A conversão não foi determinada.

2) Observou-se a formação de adutos isopreno: metanol 1:1 numa seletividade de 28%.

3) Observou-se a formação de adutos isopreno: metanol 1:1 numa seletividade de 12%.

Primeiramente, é possível observar através das entradas 9, 10, 11 e 12 da Tab. 1, que os ligantes nitrogenados conseguem realizar a reação de telomerização enantiosseletiva do isopreno, embora o façam com baixas conversões e normalmente necessitando de um ligante auxiliar de fósforo. Esta necessidade sugere que os ligantes fosforados são necessários na estabilização e/ou formação da espécie catalítica ativa.

Os sistemas catalíticos contendo unicamente ligantes de fósforo levaram, de uma maneira geral, a conversões superiores àquelas conseguidas com os sistemas nitrogenados. Também é possível verificar, através das entradas 1, 5, 7 e 8, que os ligantes monofosforados resultaram em maiores conversões e menores quimiosseletividades entre dímeros e telômeros, quando comparados com os ligantes quelantes de fósforo. Assim, a reação com (+)-nmdpp (entrada 1 e 11) foi a que forneceu os melhores valores de conversão, embora a proporção dímeros : telômeros foi de praticamente 1:1.

A adição de mais de um equivalente de ligantes de fósforo por átomo de paládio provocou o decréscimo da conversão do isopreno sem alteração significativa nas seletividades registradas (compare entradas 1 e 2, e 13 e 14).

É interessante observar como é possível modular a obtenção de um ou de outro produto conforme o ligante empregado. Assim, com o ligante bidentado (R)-binap conseguiu-se obter o telômero (1) com uma seletividade de 50% e praticamente sem a formação de dímeros (entrada 7). Já com o ligante nitrogenado espartelna (entrada 12) a seletividade em dímeros foi a preferencial. Na verdade, a fase dimérica na reação com a espartelna demonstrou-se constituída por somente uma espécie, o dímero (3).

No que se refere aos excessos enantioméricos obtidos com a espécie telômera (1) fica bastante claro, pelos dados da Tab. 1, que foram valores bastante modestos. O melhor ee conseguido foi com a fosfina (+)-nmdpp de 12% (entrada 15). Contudo, é importante observar que o complexo quirais (6) (entrada 11) e o ligante espartelna (entrada 12) também foram capazes de induzir alguma enantiosseletividade (7% e 6%, respectivamente).

Um outro aspecto relevante diz respeito as difosfinas (R)-binap e (S,S)-diop. Tais fosfinas, famosas pelos excelentes excessos enantioméricos que promovem em reações como as de hidrogenação de olefinas pró-quirais, levaram a obtenção apenas de misturas racêmicas do telômero (1) (entradas 7 e 8).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. ASPECTOS GERAIS

Todas as manipulações foram realizadas sob argônio isento de umidade e de oxigênio. Todos os solventes foram previamente secos e destilados sob argônio antes de utilizá-los. Espectros na região do infravermelho foram retirados na região entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> num espectrofotômetro FT-IR Mattson 3020. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C-({<sup>1</sup>H}) foram feitos a 200,13 e 50,32 MHz, respectivamente, usando um instrumento Varian VXR-200. Deslocamentos de próton e carbono (δ/p.p.m., /Hz), relativos ao padrão externo SiMe<sub>4</sub>. Análises elementares foram realizadas na "Central Analítica do IQ/UFRGS". Espectros de massa foram obtidos num GC-MS HP5988A (IE, 70 eV). Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa num cromatógrafo Varian 3400 CX equipado com coluna capilar LM-1 (fase de polidimetilsiloxano), 30 m x 0,25 mm, diâmetro do filme 0,2 μm, com detector FID; gás de arraste N<sub>2</sub> e programação de temperatura de 80°C a 180°C (10 min) numa velocidade de aquecimento de 10°C/min. A determinação dos excessos enantioméricos foi também realizada por cromatografia gasosa em corridas isotérmicas (70°C) empregando uma coluna capilar OV 1701 20% heptaquis(2,6-di-O-metil-3-O-pentil)-β-ciclodextrina 25 m x 0,25 mm, detector tipo FID e H<sub>2</sub> como gás vetor.

Os compostos Pd(dba)<sub>2</sub> [4], Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [5], [Pd(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [6], PPh<sub>2</sub>(OMe) [7], PhCH=NCH(Ph)Me (3) [8] e os complexos (5), (6) e (7) [8] foram preparados de acordo com os procedimentos descritos nas referências citadas. Todos os demais reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados como adquiridos, sem prévia purificação.

### 3.2. REAÇÃO DE TELOMERIZAÇÃO TÍPICA

Numa reação de telomerização típica introduz-se isopreno (3,0 mL, 30 mmoles), metanol, (0,6 mL), metóxido de sódio (10,8 mg, 0,2 mmol), o composto de paládio (0,015 mmol) e o ligante (0,015 ou 0,03 mmol), em um frasco Schlenk com diclorometano (1 mL) sob argônio. A mistura reacional é deixada sob agitação por três dias sob temperatura ambiente. A conversão do isopreno e as seletividades com que se obteve os produtos da reação foram determinadas por cromatografia gasosa em coluna capilar tendo n-undecano por padrão interno. Os produtos provenientes das reações de telomerização foram analisados por IV, RMN-<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e EM. Os espectros de ressonância magnética destes produtos foram comparados com os fornecidos pela literatura [9].

### 4. CONCLUSÕES

Em resumo aos resultados acima apresentados é possível tecer-se as seguintes conclusões:

1 - Precursores catalíticos à base de paládio e portadores de ligantes nitrogenados possuem a capacidade de realização da reação de telomerização do isopreno com metanol, embora o façam com baixa conversão do isopreno e com baixa seletividade em telômeros;

2 - conforme o ligante utilizado é possível modular a reação do isopreno em meio a metanol, no sentido de obter-se ou o telômero 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (**1**) ou o dímero 2,7-dimetil-1,3,7-octatrieno (**3**);

3 - a adição de ligantes de fósforo ao meio reacional é responsável por sensível aumento, tanto da conversão do isopreno, quanto da seletividade em telômeros;

4 - as telomerizações com ligantes quirais, tanto de fósforo quanto de nitrogênio, levaram à obtenção do telômero 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (**1**) em excessos enantioméricos baixos. Os melhores excessos enantioméricos foram observados nas reações envolvendo o ligante monofosfínico (+)-*nmdpp* (ee de 10 a 12%), o ligante nitrogenado *espartelna* (ee de 6%) e o complexo quiral  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}(\text{Ph})\text{Me})\text{cod}][\text{BF}_4]$  (**6**) (ee de 7%). Estes resultados são importantes, pois indicam que o ligante quiral (tanto de fósforo quanto de nitrogênio) deve necessariamente integrar o intermediário catalítico no momento em que ocorre a formação do centro assimétrico da molécula telômera;

5 - contrariamente ao observado em outros tipos de reações (como hidrogenação catalítica de olefinas pró-quirais) ou mesmo com reações de telomerização do butadieno, a telomerização do isopreno com metanol com ligantes de fósforo bidentados levou somente a uma mistura racêmica do telômero 1-metóxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno (**1**).

### 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Behr, *Aspects Homogen. Catal.*, **5**, 3 (1984).
- [2] A. Behr, W. Keim, *Chem. Ber.*, **116**, 862 (1983).
- [3] (a) M. Hidai, H. Ishiwatari, H. Yagi, E. Tanaka, K. Onozawa, Y. Uchida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 170 (1975). (b) Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, Y. Nagai, K. Hata, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 89 (1982).
- [4] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet and J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, **65**, 25 (1974).
- [5] R. J. Crbss and D. M. P. Mingos (ed), *Organometallic Compounds of Nickel, Palladium, Platinum, Copper, Silver and Gold*, Chapman and Hall, UK, 1985.
- [6] A. Sen, T. Lui and R. Thomas, *J. Organomet. Chem.*, **358**, 567 (1988).
- [7] H. Brunner and J. Doppelberger, *Chem. Ber.*, **111**, 673 (1978).
- [8] P. Dani. Tese de Mestrado, 1994. CPG-Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [9] J. Beger, C. Duschek, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.*, **315**, 1077 (1973).



HIDROVINILAÇÃO DE ARILETILENOS CATALISADA POR UM SISTEMA [Ni]/[Al]/[P]

- Marcus Seferin<sup>1</sup>
- Adriano Lisboa Monteiro<sup>2</sup>
- Jairton Dupont<sup>2</sup>
- Roberto Fernando de Souza<sup>2</sup>

**RESUMO**

O sistema Ziegler-Natta [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub> foi aplicado à hidrovinição do estireno, obtendo-se quimio e regioseletivamente 3-fenilbuteno-1 com rendimento de até 90%. Também foram estudados sistemas contendo outros ligantes fosforados e obtida indução assimétrica com o ligante (+)-DIOP. Outros substratos ariletílenos foram também testados, não mostrando nenhuma atividade para substrato nitrogenado, pequena conversão para substrato com substituinte na liga dupla e aumento de atividade com relação ao estireno para substrato com substituinte doador de elétrons no anel aromático.

**ABSTRACT**

Chemoselectivity and regioselectivity were achieved towards 3-phenylbut-1-ene in the hydrovinylation of styrene catalysed by the Ziegler-Natta type system [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl/PPh<sub>3</sub>, which yielded 90% 3-phenylbut-1-ene. Other phosphorous ligands were tried to perform hydrovinylation and was possible to obtain asymmetric induction with (+)-DIOP. Other arylethylene substrates were also used and showed that is possible to use this system to catalyse the hydrovinylation of several arylethylene compounds leading to important industrial intermediates.

**1. INTRODUÇÃO**

A oligomerização de olefinas leves como o eteno<sup>1</sup> e o propeno<sup>2</sup>, catalisadas por sistemas Ziegler-Natta constituídos por um complexo de níquel e por um organocalumínio tem sido desenvolvida em nosso laboratório visando à obtenção de olefinas superiores.

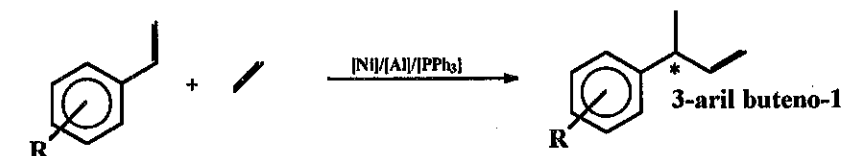
As reações de codimerização de olefinas permitem a obtenção de olefinas superiores funcionalizadas, importantes intermediários para uma série de processos industriais<sup>3-6</sup>. Uma codimerização envolvendo o etileno é chamada de hidrovinição, reação que assume especial interesse quando o outro comonômero é um ariletileno e o

<sup>1</sup>Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

<sup>2</sup>Professor Adjunto, Instituto de Química, UFRGS

sistema reacional permite a formação seletiva de 3-arilbutenos-1. Estes compostos podem ser facilmente convertidos em ácidos 2-arilpropionícos, que são substâncias largamente empregadas como medicamentos antiinflamatórios, analgésicos e antipiréticos<sup>7</sup>. Outra aplicação para os compostos 3-aril butenos-1 é sua utilização como monômeros em reações de homo e copolimerização<sup>8</sup>.

Neste trabalho apresentamos a aplicação de um sistema catalítico constituído pelo complexo [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, um composto organoalumínio e um ligante fosforado na reação de hidrovinição do estireno, composto ariletileno utilizado como modelo.



O sistema foi inicialmente otimizado para a quimio e regioseletividade em 3-fenilbuteno-1 e, a seguir, foram testados diferentes ligantes fosforados com o objetivo de avaliar as diferenças de comportamento do sistema e a possibilidade de obter-se estereosseletividade no 3-fenilbuteno-1. Por fim, estão relatados alguns resultados de variação de substratos ariletílenos, que ainda estão sendo estudados.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

Todas as preparações e reações foram realizadas em atmosfera inerte de argônio, empregando-se a técnica do tubo de Schlenk com o auxílio de uma linha de vácuo e argônio. Tanto o diclorometano, solvente da reação, quanto o tetradecano, padrão interno para cromatografia em fase gasosa, foram destilados sob argônio após secagem com agentes dessecantes apropriados, respectivamente, pentóxido de fósforo e sódio metálico.

**2.1) Síntese do bistetrafluorborato de hexaquisacetotrila de níquel (II) - [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>:**

O complexo [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> foi sintetizado conforme já descrevemos na literatura<sup>1</sup>. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional (Espectrofotômetro Perkin Elmer 1430, em nujol, com janelas de KBr), espectroscopia eletrônica (Espectrofotômetro Shimadzu 160-A), análise elementar (perkin Elmer 2400).

**2.2) Testes Catalíticos:**

Os testes catalíticos foram efetuados em um reator de aço inox com volume interno de 100 ml, que permite alimentação contínua de etileno, agitação magnética e

controle de temperatura. Além disso, o reator é dotado de uma válvula que possibilita a retirada de amostras do meio reacional durante o curso da reação.

Um teste catalítico típico pode ser descrito como segue:

Inicialmente, em um tubo de Schlenk, prepara-se uma solução contendo 0,1 mmol de  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$  e 0,2 mmol de fosfina em 20 ml de diclorometano. Em seguida, adicionam-se à solução uma quantidade conhecida de padrão interno para cromatografia em fase gasosa (tetradecano) e 40 mmol de estireno, previamente seco com  $\text{CaH}_2$  e destilado sob vácuo. O sistema assim preparado é, então transferido ao reator, que já fora colocado em atmosfera inerte de argônio. A seguir são adicionados 0,5 mmol de  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  e o eteno é imediatamente admitido no reator a uma pressão de 10 bar. A temperatura de reação é mantida em  $25^\circ\text{C}$  e amostras da reação podem ser coletadas durante o seu andamento e a reação pode ser interrompida pela adição de metanol ao sistema.

### 2.3) Análise dos produtos de reação:

As análises quantitativas dos produtos obtidos nos testes catalíticos foi feita por cromatografia em fase gasosa (GC HP 5890, com detector de ionização de chama e coluna apolar L&M-1 de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm) utilizando-se o método do padrão interno, enquanto que as caracterizações dos mesmos após destilação fracionada sob pressão reduzida foram obtidas por espectrometria de massas (GC-MS HP 5988A), espectroscopia vibracional (Perkin Elmer 1430, em filme líquido) e espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (Varian VXR 200). As análises de formação de excesso enantiomérico foram realizadas por cromatografia em fase gasosa em coluna capilar quiral de ciclodextrina (GC Varian 3400 CX, com detector tipo ionização de chama e coluna capilar OV 1701 20% 2,6-Me-3-Pe- $\beta$ -ciclodextrina, 25 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1) Testes Iniciais:

A etapa inicial deste trabalho foi a verificação da viabilidade da utilização do sistema Ziegler-Natta homogêneo em questão na hidrovinição do estireno visando à obtenção de 3-fenilbuteno-1. Assim, foram testados inicialmente diferentes cocatalisadores tipo alquil-alumínio sem o uso de ligante fosforado.

Conforme mostra a tabela 1, os resultados dos testes iniciais indicaram ser o sistema que continha  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  como cocatalisador aquele que apresentaria maior potencial para a otimização do sistema visando a quimiosseletividade em 3-fenilbuteno-1 para a hidrovinição do estireno.

TABELA 1 - TESTES INICIAIS<sup>a</sup>

ORGANOALUMÍNIO	CONVERSÃO (%) <sup>b</sup>	SELETIVIDADE (%) <sup>c</sup>	SUBPRODUTOS
$\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$	100	<1	butenos poliestireno
$\text{AlEtCl}_2$	100	<1	butenos poliestireno
$\text{AlEt}_3$	25	6	butenos
$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	43	30	butenos poliestireno

a- $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $P = 10$  bar; 24 horas;  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 5$ ;  $[\text{estireno}]/[\text{Ni}] = 200$ ; 0,1 mmol catalisador

b-conversão relativa ao estireno

c-seletividade (%) =  $n^\circ$  de moles de 3-fenilbuteno-1 produzido  $\times 100 / n^\circ$  de moles de estireno consumido

### 3.2) Adição de Fosfina:

A adição de trifetilfosfina ao sistema catalítico promoveu o aumento na atividade do sistema para a hidrovinição e dimerização de etileno, reduzindo a extensão em que ocorria a polimerização do estireno. Este aumento de atividade na hidrovinição fez com que se observasse o aparecimento de novos subprodutos, metilfenil pentenos, que poderiam ter origem tanto na hidrovinição do 3-fenilbuteno-1 quanto na codimerização do estireno com o buteno, formado por dimerização do eteno.

### 3.2) Condições de Reação:

A seletividade na formação de produtos de hidrovinição está intimamente relacionada à atividade do sistema para a polimerização do estireno. Isto pode ser prontamente verificado quando se comparam os resultados de reações realizadas a temperatura ambiente com aqueles obtidos para reações mantidas na temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Da mesma maneira, o menor tempo de reação implica na menor formação de poliestireno, como pode ser visto nas reações apresentadas na tabela 2.

TABELA 2<sup>a</sup>

Ensaio	Conversão (%)	Seletividade (%) <sup>b</sup>	Tempo	T ( $^\circ\text{C}$ )	Polímero (%)
1	100	31	4 horas	50	15
2	100	36	1 hora	50	16
3	100	46	1 hora	25	-
4 <sup>c</sup>	100	90	1 hora	25	-

a-  $P = 10$  bar,  $[\text{estireno}]/[\text{Ni}] = 400$ ,  $[\text{P}]/[\text{Ni}] = 2$ ,  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 5$

b- seletividade em 3-fenilbuteno-1, idem a tabela 1

c-  $[\text{P}]/[\text{Ni}] = 4$

A tabela 2 também mostra que reduzir-se a polimerização do estireno através do uso de condições reacionais mais brandas, possibilita o aumento de seletividade na hidrovinição. Contudo, o aumento da relação molar entre fósforo e níquel de 2 para 4 é que promove a quimiosseletividade desejável em 3-fenilbuteno-1.

Estes resultados permitem inferir que o ligante fosforado permanece ligado à espécie cataliticamente ativa e, assim, dificulta a coordenação do buteno, bem como o retorno do 3-fenilbuteno-1 à esfera de coordenação do metal, diminuindo a formação de metilfenil pentenos.

### 3.4) Variação do ligante fosforado:

Baseado no efeito positivo da trifenilfosfina na reação, outros ligantes fosforados foram testados. Foram selecionadas monofosfinas em função de seu volume e basicidade, além de duas di-fosfinas, sendo que a (+)-DIOP foi utilizada com o objetivo de verificar a possibilidade de obter-se indução assimétrica. A tabela 3 mostra os resultados destes testes, evidenciando que a trifenilfosfina confere maior atividade ao sistema embora, nas condições empregadas para comparação ([P]/[Ni]=2), conduza a uma menor seletividade em 3-fenilbuteno-1.

TABELA 3ª - VARIAÇÃO DE FOSFINA

FOSFINA	CONVERSÃO (%) <sup>b</sup>	SELETIVIDADE (%) <sup>b,c</sup>	CONVERSÃO (%) <sup>d</sup>	SELETIVIDADE (%) <sup>d</sup>
PPh <sub>3</sub>	100	46	100 (60min)	46 (60min)
PPh <sub>3</sub> <sup>e</sup>	100	90	100 (60 min)	90 (60 min)
PBu <sub>3</sub>	3	>99	3 (240 min)	>99 (240 min)
P(o-toluil) <sub>3</sub>	5	>99	15 (180 min)	88 (180 min)
PCy <sub>3</sub>	13	91	16 (120 min)	86 (120 min)
DPPE	37	97	39 (120 min)	96 (120 min)
(+)-DIOP <sup>f</sup>	20	98	76 (210 min)	90 (210 min)

a- T = 25°C, P = 10 bar, [Al]/[Ni] = 5, [P]/[Ni] = 2 (estireno)/[Ni] = 400, tempo = 1 hora

b- grandezas medidas a 60 minutos de reação

c- em 3-fenilbuteno-1, idem a tabela 1

d- grandezas medidas no tempo a partir do qual não se observou mais nenhuma alteração na composição do sistema

e- [P]/[Ni] = 4

f- obteve-se nesta reação 16 % de excesso enantiomérico aos 150 minutos de reação, com conversão de 51 % e seletividade de 92 %.

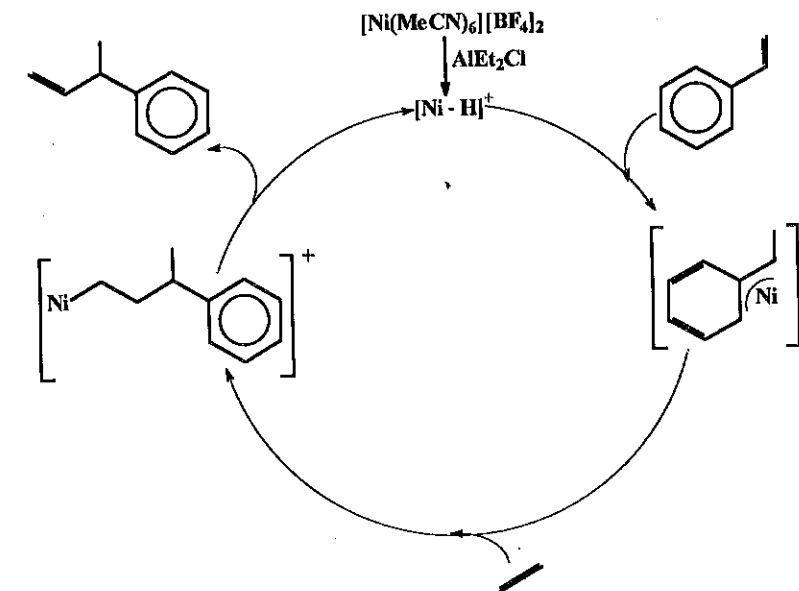
A reação empregando a (+)-DIOP como ligante fosforado permitiu a obtenção de 16% de excesso de um dos enantiômeros do 3-fenilbuteno-1, o que abre a possibilidade de efetuar-se novos estudos no sentido de chegar-se a um sistema ainda mais enantiosseletivo.

### 3.5) Variação de Substrato:

O estudo de variação do substrato arilileno está ainda em andamento, porém resultados iniciais podem ser relatados. Foi experimentada a hidrovinição de um substrato nitrogenado, a 2-vinilpiridina, que não reagiu provavelmente devido à coordenação do nitrogênio ao centro metálico. O  $\alpha$ -metilestireno, arilileno substituído na porção olefínica, sofreu hidrovinição com praticamente 100% de seletividade no 3,3-fenilmetil buteno-1 e conversão na ordem de apenas 6%. Também foi testado um arilileno substituído no anel aromático, o p-metilestireno, que apresentou conversão completa em tempo menor que o estireno e seletividade na formação de 3-toluilbuteno-1 similar aquela obtida para o estireno nas mesmas condições.

### 3.6) Mecanismo da reação:

A hidrovinição do estireno deve seguir um mecanismo níquel-hidreto, que provavelmente tenha como etapa chave a formação de um intermediário níquel- $\eta^3$ benzil catiônico.<sup>8,9</sup>



Esta proposta está em consonância com a formação quase exclusiva de 3-fenilbuteno-1 na hidrovinição do estireno, onde apenas traços de 2-fenilbutenos-2 aparecem e não há formação de fenilbutenos lineares, o que não seria provável sem a presença do intermediário níquel- $\eta^3$ benzil proposto. Ademais, é razoável afirmar-se que a adição de fosfina ao sistema promoveria a estabilização

deste intermediário favorecendo ao aumento da extensão em que ocorre a hidrovinição e, quando em maior quantidade, a fosfina poderia bloquear a formação de metilfenil pentenos pela competição com as olefinas pelos sítios de coordenação da espécie cataliticamente ativa.

#### 4. CONCLUSÕES:

O sistema estudado mostrou-se eficaz na hidrovinição quimiosseletiva do estireno, sendo possível obter-se um rendimento de 90% em 3-fenilbuteno-1 em reações realizadas sob condições brandas e baixas pressões.

O mecanismo da reação deve ter como etapa chave a formação de um intermediário níquel- $\eta^3$ benzil catiônico, que é estabilizado pela presença de um ligante fosforado como a trifenilfosfina.

O sistema mostrou-se também viável na indução assimétrica, sendo possível obter-se excesso enantiomérico, mesmo a temperatura de 25°C. Esta observação abre a possibilidade de investigar-se o uso de outros ligantes fosforados quirais e menores temperaturas de reação na tentativa de conferir maior enantiosseletividade ao sistema.

Os bons resultados na hidrovinição do p- e  $\alpha$ - metilestireno mostraram que este trabalho poderá ser estendido para o uso com outros substratos ariltilenos, tais como aqueles que darão origem a 3-arilbutenos-1 precursores de 2-arilpropionícos correntemente empregados na indústria farmacêutica.

#### 5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS:

- 1.R.F. de Souza, M.O. de Souza, A.L. Monteiro, L. Almeida, M. Seferin, *New J. Chem.* (1993) 17, 437.
- 2.R.F. de Souza et al, PI 9303804.
- 3.P.W. Jolly em G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (eds.), "Comprehensive Organometallic Chemistry", vol 8, Pergamon Press, Oxford, 1982, pg 615.
- 4.S.M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* (1986) 86, 353.
- 5.J. Skupinska, *Chem. Rev.* (1991) 91, 613.
6. P.W. Jolly, G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", vol II, Academic Press, Londres, 1975.
- 7.J.-P. Rieu, A. Boucherle, H. Cousse, G. Mouzin, *Tetrahedron*, (1986) 42, 4095.
- 8.G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, (1988) 27, 186.
- 9.R. Ceder, G. Muller, J.I. Ordinas, *J. Mol. Cat.* (1994) 92, 127.

#### 6. AGRADECIMENTOS:

Pela concessão de bolsas, os autores agradecem à CAPES (M.S.) e ao CNPq (A.L.M.).

### POLIMERIZAÇÃO DE PROPILENO COM CATALISADORES ATIVOS E ESTEREOESPECÍFICOS BASEADOS EM $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>

. Marcos A.S. Costa<sup>1</sup>  
 . Fernanda M.B. Coutinho<sup>2</sup>  
 . Ana L.S.S. Silva<sup>3</sup>  
 . Luiz Claudio de Santa Maria<sup>4</sup>  
 . Romeu A. Pereira<sup>5</sup>

#### RESUMO

Foi estudado um método para a síntese de catalisador base de  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> (forma marrom) utilizando éter di-isoamílico (DIAE) como base de Lewis interna. Foi investigada a influência do solvente e quantidade de base de Lewis empregada na síntese sobre a estrutura do catalisador. Os catalisadores foram avaliados na polimerização de propileno empregando-se trietil-alumínio como co-catalisador e apresentaram atividades e estereoespecificidades próximas daquelas obtidas com TiCl<sub>3</sub> violeta (formas  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ). A estrutura do catalisador foi determinada através de difração de raios-X.

#### ABSTRACT

It was studied a method to prepare a catalyst based on the brown TiCl<sub>3</sub> ( $\beta$ -form) using an electron-donor compound as a internal Lewis base, namely, diisoamyl ether (DIAE).  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> combined with triethylaluminium resulted in highly active and stereospecific catalyst systems close to those based on violet TiCl<sub>3</sub> ( $\alpha$ ,  $\gamma$ - or  $\delta$ -form) for propylene polymerization. The influence of solvent and Lewis base amount employed in the catalyst synthesis on the catalyst properties and structure was investigated. The catalyst structure was examined by X-ray diffraction measurements.

<sup>1</sup> Doutor em Ciência, Pesquisador do Instituto de Macromoléculas Prof<sup>a</sup> Eloisa Mano/UFRJ

<sup>2</sup> Doutor em Ciência, Coordenador de Pós-Graduação do Instituto de Macromoléculas Prof<sup>a</sup> Eloisa Mano/UFRJ

<sup>3</sup> Engenheira Química, Pesquisadora do Instituto de Macromoléculas Prof<sup>a</sup> Eloisa Mano/UFRJ

<sup>4</sup> Doutor em Ciência, Professor Adjunto da Escola Federal de Engenharia de Itajubá/MG

<sup>5</sup> Mestre em Ciência, Pesquisador do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/CNPq)

### 1. INTRODUÇÃO

O  $TiCl_3$  pode se apresentar em quatro diferentes formas cristalinas:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ - $TiCl_3$ <sup>1</sup>. A forma  $\beta$ - $TiCl_3$  é marrom e apresenta uma estrutura linear. As formas  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são de cor violeta e possuem estruturas em camadas. A formação de centros ativos altamente iso-específicos nos catalisadores à base de  $TiCl_3$  na polimerização de  $\alpha$ -olefinas é atribuída às estruturas em camadas características das formas  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Embora mais de três décadas tenham se passado após a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta para polimerização de propileno, a estrutura  $\beta$ - $TiCl_3$  ainda está mal definida. Corradini e colaboradores<sup>2,3</sup> re-examinaram recentemente o comportamento catalítico e a estrutura de  $\beta$ - $TiCl_3$  e alguns pontos obscuros foram esclarecidos.

Tem sido sempre relatado na literatura que  $\beta$ - $TiCl_3$  é a forma menos ativa e estereoespecífica das estruturas cristalográficas do  $TiCl_3$ <sup>4</sup>. Entretanto, foi recentemente mostrado por Bukharkina e colaboradores<sup>5</sup> que o uso de éter di-n-butílico durante a síntese do catalisador pode levar à formação de estruturas  $\beta$ - $TiCl_3$  defeituosas com alta atividade e estereoespecificidade em relação à polimerização de propileno, comparáveis à do  $\delta$ - $TiCl_3$ . Bukharkina concluiu que a atividade e a estereoespecificidade são predominantemente determinadas pelo número de defeitos e área específica do catalisador.

Durante os últimos quatro anos, temos estudado catalisadores à base de  $TiCl_3$  modificados com compostos doadores de elétrons e já foram desenvolvidos catalisadores altamente ativos e estereoespecíficos para a polimerização de propileno<sup>6-8</sup>. Neste trabalho, o principal objetivo foi investigar o efeito do solvente (tolueno ou iso-octano) e do doador de elétrons (DIAE) sobre a estrutura cristalográfica do catalisador e o seu desempenho na polimerização de propileno.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

$TiCl_4$  foi purificado por destilação em presença de corrente de  $N_2$  seco. Éter di-isoamílico e tolueno foram secos sobre fitas de sódio, destilados sob atmosfera de  $N_2$  seco e recolhidos sobre peneira molecular (3Å). Trietil-alumínio (TEA) e cloreto de dietil-alumínio (DEAC) em solução de tolueno ou iso-octano foram usados como recebidos (Alkyls do Brasil Ltda). Propileno e iso-octano foram secos por passagem através de colunas com peneira molecular (3Å).

#### Síntese do catalisador

Solução de DEAC complexado com DIAE em tolueno ou iso-octano foi adicionada gota a gota a uma solução de  $TiCl_4$  em tolueno ou iso-octano resfriada a  $-10^\circ C$  (razão molar  $TiCl_4/DEAC = 4$  e  $DIAE/TiCl_4$  variada de 0,25 a 0,50). Após a adição, a temperatura da mistura reacional foi elevada

a  $0^\circ C$  e deixada nessa temperatura por 1h. Em seguida foi feito o tratamento térmico a  $60^\circ C$  por 1h30min. Após esse tratamento, o  $TiCl_3$  precipitado foi lavado cinco vezes com porções de 300 ml de iso-octano.

#### Polimerização de propileno

As polimerizações foram feitas em balões de 3 bocas de 1ℓ de capacidade com agitação mecânica e as seguintes condições foram empregadas: solvente = iso-octano, pressão de propileno = 100 mmHg, temperatura =  $50^\circ C$ , tempo de polimerização = 1 hora, razão molar  $TEA/Ti = 1$ . A atividade catalítica foi avaliada pela produção de polipropileno insolúvel após 1 hora de polimerização e foi expressa em massa de polipropileno insolúvel (g) por massa de titânio (g) por hora (gPP/gTi.h). A estereoespecificidade catalítica foi determinada através do índice de isotaticidade do polímero obtido (I.I. - % em peso). Este índice foi determinado através do percentual da fração insolúvel (polímero isotático) após 6 horas de extração em Soxhlet com iso-octano. O teor de titânio foi determinado por colorimetria e o de alumínio por absorção atômica. O teor de polímero solúvel no diluente de polimerização foi determinado através da evaporação de uma alíquota de 10 ml do diluente retirada após a separação do meio reacional do polímero insolúvel por filtração. A estrutura cristalográfica do  $TiCl_3$  foi determinada por difração de raios-X (Difratômetro universal HZG-VEB Freiburger Präzisionsmechanik). A temperatura de fusão ( $T_m$ ), o calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) e o grau de cristalinidade dos polímeros foram determinados por calorimetria diferencial de varredura (Perkin Elmer DSC-2). A entalpia de fusão foi determinada através da medida da área contida sob o pico de fusão da amostra durante o segundo aquecimento e calculada de acordo com a seguinte relação:  $IC = \Delta H_a / \Delta H^0 \cdot 100$  onde: IC = índice de cristalinidade (%),  $\Delta H_a$  = calor de fusão da amostra (cal/g),  $\Delta H^0$  = calor de fusão de uma amostra padrão de polipropileno isotático (49,8 cal/g)<sup>10</sup>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra que a quantidade de DIAE empregada na síntese dos catalisadores exerceu uma forte influência sobre a atividade catalítica. Com o aumento da quantidade de DIAE, houve um aumento na atividade catalítica. Este efeito foi observado tanto para os catalisadores sintetizados em iso-octano como para os sintetizados em tolueno. Pode ser também observado que os maiores valores de atividade catalítica ocorreram na razão molar  $DIAE/TiCl_4 = 0,50$  em iso-octano e 0,35 em tolueno. Como tolueno é um melhor solvente para DIAE, é possível que neste solvente uma menor quantidade de éter tenha sido suficiente para produzir um aumento maior na porosidade do

Tabela 1 - Resultados da caracterização dos catalisadores obtidos em diferentes razões molares DIAE/TiCl<sub>4</sub>

Razão molar DIAE/TiCl <sub>4</sub>	Solvente	Atividade catalítica (gPP/gTi.h)	I.I. (%) <sup>a)</sup>	Teor de Ti <sup>b)</sup> (mmol de Ti/gcat.)	Teor de Al <sup>c)</sup> (%)	PS <sup>d)</sup> (%)
0,25	Iso-octano	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0,35		62	92	5,7	0,4	38
0,40		96	90	5,7	0,3	39
0,50		199	90	5,2	0,1	28
0,25	Tolueno	18	96	4,9	0,9	29
0,35		247	90	6,1	0,3	n.d.
0,40		234	92	5,9	0,4	n.d.
0,50		108	94	5,9	0,2	26

a) Índice de isotaticidade determinado por extração com iso-octano em Soxhlet durante 6 horas

b) Determinado por colorimetria

c) Determinado por absorção atômica

d) Teor de polímero solúvel no diluente de polimerização

n.d. - não determinado

DIAE - éter di-isoamílico

gPP - massa de polipropileno (g)

gTi - massa de titânio (g)

h - tempo (h)

catalisador, expondo assim um número maior de sítios ativos, o que provocou um aumento na atividade catalítica.

A Tabela 1 mostra também que o teor de alumínio diminuiu com o aumento da quantidade de DIAE empregada na síntese dos catalisadores. Esta redução do teor de alumínio comprova a maior capacidade desta base de extrair os compostos de alumínio da rede cristalina do catalisador. Isto pode ser atribuído à solubilização preferencial dos compostos de alumínio, que são ácidos de Lewis mais fortes do que os compostos de titânio.

Comparando-se os valores de I.I. dos polímeros obtidos com os catalisadores sintetizados nos dois solventes (Tabela 1), são verificadas tendências opostas na variação da estereoespecificidade catalítica com a variação da razão molar DIAE/TiCl<sub>4</sub>. Enquanto que em iso-octano o índice de isotaticidade tendeu a diminuir, em tolueno tendeu a aumentar, isto sem considerar o valor anômalo encontrado para o polímero obtido com o catalisador sintetizado na razão molar

DIAE/TiCl<sub>4</sub> = 0,25 em tolueno. Os valores de I.I. representam o percentual de polímero insolúvel após seis horas de extração com iso-octano em Soxhlet. Neste método, uma cadeia polimérica de alto peso molecular porém com baixa estereoregularidade (% de tríades mm) é considerada isotática já que ela é insolúvel. Esta pode ter sido a causa do valor alto de I.I. (96%) encontrado para a razão molar DIAE/TiCl<sub>4</sub> = 0,25, uma vez que o índice de cristalinidade desta amostra foi menor que o de outras com mais baixos valores de I.I. (Tabela 2). Segundo a literatura<sup>11,12</sup>, existe uma correlação próxima entre a estereoregularidade do polímero e o seu índice de cristalinidade.

Tabela 2 - Resultados da caracterização dos polímeros obtidos com catalisadores sintetizados em diferentes razões molares DIAE/TiCl<sub>4</sub>

Razão molar DIAE/TiCl <sub>4</sub>	Solvente	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>m</sub> <sup>a)</sup> (°C)	ΔH <sub>m</sub> <sup>b)</sup> (cal/g)	IC <sup>c)</sup> (%)
0,25	iso-octano	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0,35		0,32	156	13,6	27
0,40		0,26	159	14,7	29
0,50		0,23	155	14,5	29
0,25	tolueno	0,21	158	5,10	10
0,35		0,21	158	13,8	28
0,40		0,21	158	13,6	27
0,50		0,20	156	12,1	24

<sup>a)</sup> T<sub>m</sub> - temperatura de fusão cristalina do polímero, determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

<sup>b)</sup> ΔH<sub>m</sub> - calor de fusão, determinado por DSC

<sup>c)</sup> IC - índice de cristalinidade determinado por DSC

n.d. = não determinado

DIAE - éter di-isoamílico

A Tabela 2 mostra que a densidade aparente dos polímeros obtidos com os catalisadores sintetizados em iso-octano decresceu com o aumento da razão molar DIAE/TiCl<sub>4</sub>. Parece que a utilização desta base de Lewis em concentrações mais altas levou à obtenção de catalisadores mais porosos<sup>13</sup> e portanto mais friáveis. Este aumento da porosidade da partícula teve como consequência a queda da densidade aparente observada nos polímeros obtidos com os catalisadores sintetizados com razões molares DIAE/TiCl<sub>4</sub> mais altas. Por outro lado, a densidade

aparente dos polímeros obtidos com os catalisadores sintetizados em tolueno manteve-se praticamente constante com o aumento da razão molar DIAE/TiCl<sub>4</sub>. Tendências também distintas nos valores de densidade aparente foram encontrados para polímeros obtidos com catalisadores sintetizados em iso-octano e tolueno, empregando-se éter di-n-butílico como doador interno<sup>6</sup>.

As Figuras 1 e 2 mostram que todos os catalisadores obtidos neste estudo apresentaram estrutura cristalina β-TiCl<sub>3</sub> como pode ser verificado pelos principais planos de reflexões (h k l) característicos desta estrutura (1 0 0; 1 1 2; 3 0 0; 1 0 2 e 2 0 2). Pode ser também observado que

Figura 1 - Difratoogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados em iso-octano na razão molar DIAE/TiCl<sub>4</sub> = 0,5 (a); 0,4 (b) e 0,35 (c)

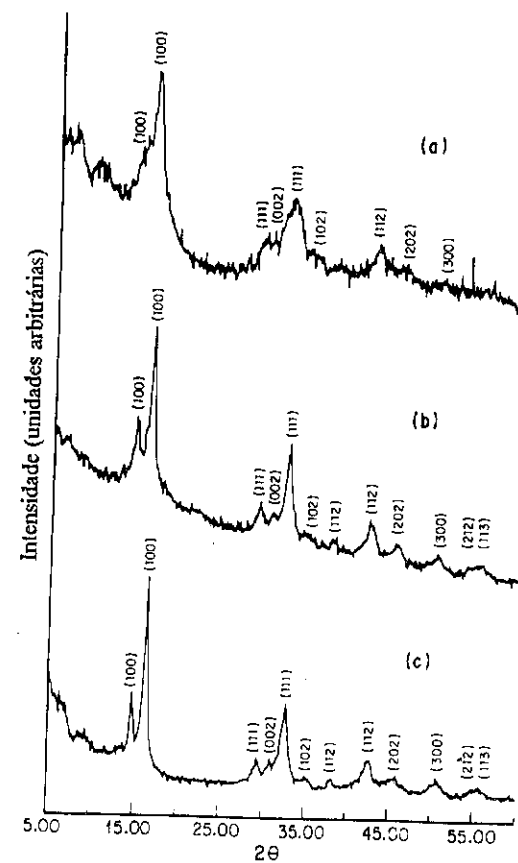
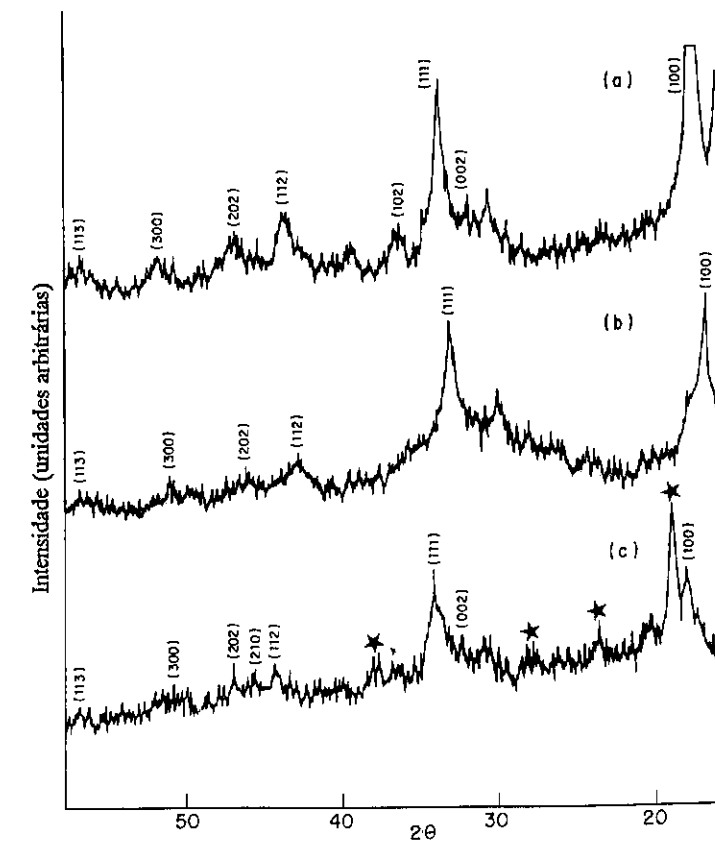


Figura 2 - Difratoogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados em tolueno na razão molar DIAE/TiCl<sub>4</sub> = 0,4 (a); 0,35 (b) e 0,25 (c)



houve um alargamento dos picos para os catalisadores com maiores razões molares DIAE/TiCl<sub>4</sub>, tanto em iso-octano quanto em tolueno. Isto indica que estruturas cristalinas mais desorganizadas foram formadas, tendo portanto um maior número de defeitos e provavelmente uma maior área específica. Estes catalisadores apresentaram atividades e estereoespecificidades (Tabela 2) comparáveis às obtidas com a estrutura cristalina δ-TiCl<sub>3</sub>, que é considerada a estrutura mais ativa e estereoespecífica na polimerização de propileno<sup>4</sup>. Assim, um dos fatores que parece determinar a atividade catalítica é o número de defeitos da rede cristalina do TiCl<sub>3</sub>. Resultados similares foram encontrados por Bukharkina e colaboradores<sup>5</sup> com catalisadores sintetizados na presença de éter di-n-butílico.

A Figura 2c mostra o difratograma obtido para o catalisador sintetizado em tolueno com a razão molar  $\text{DIAE/TiCl}_4 = 0,25$ . Além das reflexões características da estrutura  $\beta\text{-TiCl}_3$ , surgiram também outras reflexões ( ) não características desta estrutura. As reflexões correspondentes a  $2\theta = 26,65^\circ$  e  $2\theta = 17,45^\circ$  foram atribuídas a impurezas não identificadas. Quanto às reflexões correspondentes a  $2\theta = 22,1^\circ$  e  $2\theta = 36,05^\circ$ , estas podem ser atribuídas a  $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . É possível que durante a compactação do catalisador no porta-amostra ou durante a análise, alguma umidade tenha sido absorvida.

#### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, CEPG-UFRJ e Polibrasil S.A. pelo apoio financeiro.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Natta, P. Corradini & G. Allegra - *J. Polym. Sci.*, **51**, 399 (1961)
2. F. Auriemma, V. Busico, P. Corradini & M. Trifuoggi - *Eur. Polym. J.*, **28**, 513 (1992)
3. V. Busico, P. Corradini, L. Martino & M. Trifuoggi - *Eur. Polym. J.*, **28**, 519 (1992)
4. G.A. Vinogradova, N.S. Svinukhova, V.F. Vasilenko, M.A. Martynov, M.V. Mal'gina & N.V. Ivanova - *International Polymer Science and Technology*, **14**, T171 (1987)
5. N.S. Bukharkina, V.P. Konovalov, L.L. Yezhenkova, I.A. Voloshin, O.M. Zvyagin, A.A. Baulin, M.V. Mal'gina, N.V. Ivanova & R. Kh. Denilov - *Polym. Sci., USSR*, **30**, 621 (1988)
6. F.M.B. Coutinho, M.A.S. Costa & L.C. Santa Maria - *Polym. Bull.*, **28**, 55 (1992)
7. M.A.S. Costa, F.M.B. Coutinho & L.C. Santa Maria - *Polym. Bull.*, **31**, 249 (1993)
8. M.A.S. Costa & F.M.B. Coutinho - *Polimeros: Ciência e Tecnologia, Out/Dez*, **38** (1992)
9. M.A.S. Costa - "Efeito de doadores de elétrons em catalisadores Ziegler-Natta à base de  $\text{TiCl}_3$  para polimerização de propileno" - Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Prof<sup>ra</sup> Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.
10. D.W. van Krevelen - "Properties of Polymers - Correlation with Chemical Structure", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972.
11. R. Paukkeri & A. Lehtinen - *Polymer*, **34**, 4075 (1993)
12. R. Paukkeri, E. Liskola, A. Lehtinen & H. Salmisen - *Polymer*, **35**, 2636 (1994)
13. R.P. Nielsen - em *Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Alkenes and Dienes, Part A* (R.P. Quirk, Ed.), Harwood Academic Publishers, New York, 1983, p. 47

#### PROPRIEDADES ÁCIDO-BÁSICAS DE SULFETOS MÁSSICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

- Júlio Carlos Afonso (1)
- Michele Breyse (2)
- Jean-Louis Portefaix (2)

#### RESUMO:

Efetuarão-se estudos de caracterização indireta da acido-basidade de sulfetos mássicos de metais de transição através do estudo de reações-modelo envolvendo reações de isomerização e craqueamento de hidrocarbonetos de vários tipos. Em todas as reações estudadas, as propriedades ácido-básicas decrescem regularmente dos sulfetos do grupo VB ao grupo VIII. A admissão de  $\text{H}_2\text{S}$  no meio reacional aumenta a atividade em craqueamento e isomerização sobre todas as amostras, exceto os sulfetos de Rh e Pd, que sempre mostraram-se inativos. O efeito positivo do  $\text{H}_2\text{S}$  para os sulfetos dos grupos VB, VIB parece indicar que os sítios ativos para as reações de craqueamento/isomerização implicam em acidez de Brønsted (esses sítios são gerados quando o  $\text{H}_2\text{S}$  dissocia-se sobre vacâncias aniônicas).

#### ABSTRACT:

The acid-base character of bulk transition metal sulfides was estimated by means of model isomerization/cracking reactions involving various hydrocarbons. In all reactions, the acid-base properties decrease from group VB to group VIII sulfides. The presence of  $\text{H}_2\text{S}$  increases cracking/isomerization over all samples, except Rh and Pd sulfides which showed no activity. The positive effect of  $\text{H}_2\text{S}$  over group V-VIB sulfides suggests that the active sites for cracking/isomerization reactions require a Brønsted acidity (these sites are generated when  $\text{H}_2\text{S}$  dissociates over anionic vacancies).

#### 1. INTRODUÇÃO

Sólidos ácidos são empregados em várias reações industriais, sozinhos ou como suporte de fases ativas tais que sulfetos/óxidos (catalisadores bifuncionais). Em todos esses processos, a atividade, estabilidade e seletividade do catalisador é grandemente determinada pela acidez que apresenta. Em vista disso, a caracterização dessa acidez e a correlação entre a mesma e as propriedades catalíticas é de capital importância. Para tal a acidez de um sólido não deve ser unicamente medida pelo número total de sítios ativos, mas também pela sua natureza, força e densidade. A força do sítio ácido tem um efeito significativo na atividade: mais forte o sítio ácido, mais ativo o catalisador. Para um grande número de reações, a atividade depende essencialmente da acidez do tipo Brønsted (1-2). A acidez de Lewis sozinha não parece ser ativa na maioria das reações envolvendo hidrocarbonetos, mas, em associação com sítios básicos, ela poderia responder por várias reações como migração de duplas ligações e isomerização cis/trans de olefinas (3).

- (1) Prof. Adjunto, Depto de Química Analítica/Instituto de Química/UFRJ  
(membro do Núcleo de Catálise/PEQ/COPPE/UFRJ)  
(2) Institut de Recherches Sur la Catalyse, IRC/CNRS - França



Os métodos mais usados para caracterizar a acidez do sólido estão baseados na quimissorção de compostos básicos (notadamente  $\text{NH}_3$ ) seguidos por termodessorção. Estes métodos não permitem diferenciar acidez de Lewis da de Brønsted; os dados obtidos, isto é, o número total de sítios ácidos (Lewis + Brønsted) e a distribuição segundo a força relativa levam em conta todos os sítios de adsorção; há assim o risco de superestimar o número de sítios ativos. A metodologia de adsorção de bases monitorada por espectroscopia de transmissão no infra-vermelho permite distinguir sítios de Lewis dos de Brønsted. Contudo, existem inconvenientes para este método: é delicado do ponto de vista experimental, exclui sólidos opacos (por conseguinte os sulfetos), e é realizado em condições muito diferentes (vácuo) das condições típicas de reações industriais, o que pode resultar que a superfície caracterizada pode ser muito diferente da superfície ativa na reação.

A dosagem da acidez por meio de reações-modelo não possui estes inconvenientes e tem sido uma ferramenta eficaz na caracterização de catalisadores industriais. A maior virtude é a realização em condições tão próximas ou idênticas às condições de reações industriais. É um método indireto, não distingue acidez de Lewis da de Brønsted e nem fornece a distribuição de força relativa de acidez dos sítios. Todavia, permite definir de maneira geral a característica ácida de uma amostra e assim explicar porque um sólido é melhor catalisador ácido-base que outro (2). Existem vários tipos de reações-modelo envolvendo acidez forte (craqueamento, desidratação de álcoois e polimerização) e uma acidez média/fraca (isomerização cis/trans e de posição de duplas olefínicas).

A vista do que foi enumerado anteriormente, o objetivo deste trabalho é a determinação comparativa da acidez de sulfetos de metais de transição por meio de reações-modelo. A reação-base escolhida foi a conversão do iso-octano, molécula relativamente bastante ativa para craqueamento/isomerização abaixo de  $400^\circ\text{C}$  sobre zeólitas HY (4). Ademais, esta reação foi conduzida nas mesmas condições experimentais aplicadas ao estudo da conversão da n-pentilamina (5-6) pois tem sido relatado há bastante tempo que, em hidrodessnitrogenação (HDN), há um paralelismo entre as propriedades ácido-básicas e a remoção de nitrogênio em catalisadores convencionais à base de Mo (8-10). Para completar este estudo, foram avaliadas as propriedades ácido-básicas dos catalisadores em questão no curso da conversão de outros hidrocarbonetos: hidrogenação da bifênila e hidrogenação do tolueno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1) Catalisadores:** foram empregados os sulfetos mais ativos para a conversão da n-pentilamina (5), isto é, os sulfetos do grupo VB (Nb, Ta), VIB (Mo, W), VIIB (Re) e VIII (Ru, Rh, Pd). Para o caso da reação com a bifênila (7) acrescentaram-se os sulfetos de V, Co, Ni, Os, Ir e Pt. Os métodos de preparação destes diversos materiais se acham descritos em outros trabalhos (5-7),

bem como os resultados de caracterização físico-química. O uso de catalisadores mássicos foi preferido para evitar uma eventual influência do suporte sobre a acidez da fase ativa, além da caracterização por meios físico-químicos (notadamente a difração de raios-X) ser mais fácil que no caso de amostras suportadas.

**2.2) Atividades Catalíticas:** todas as experiências foram conduzidas em regime dinâmico e em fase vapor. Para a comparação das atividades catalíticas, a temperatura foi fixada em  $275^\circ\text{C}$  para a reação com o iso-octano. As demais condições experimentais foram as mesmas aplicadas à reação com a n-pentilamina, ou seja: pressão parcial do reagente, 1 Torr; pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ , 3 ou 30 Torr. A vazão total (reagente +  $\text{H}_2$ ) foi de 200 ml/min, e a conversão foi mantida abaixo de 10% pelo ajuste da massa do catalisador. A atividade específica,  $A_s$ , foi calculada pela relação  $A_s = Q/t$ , onde  $Q$  é a vazão molar de reagente (mol/s),  $t$  é a conversão do mesmo e  $m$  é a massa do catalisador (g). A atividade intrínseca,  $A_i$ , é definida como sendo  $A_s$  dividida pela área específica do catalisador ( $\text{mol/s.m}^2$ ). As medidas de atividade foram tomadas após 16 horas de reação, quando se atinge o regime estacionário.

As outras reações-modelo com hidrocarbonetos (7, 8) foram: conversão da bifênila (1 atm,  $257^\circ\text{C}$ ) e a conversão do tolueno (27 atm,  $300^\circ\text{C}$ ). Neste último caso, avaliou-se o efeito da pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ , através do uso de duas pressões no meio reacional (55/550 Torr). Como as reações de interesse são consecutivas a reações de hidrogenação, para que os resultados obtidos tenham alguma validade, trabalhou-se à isoconversão em cada uma dos casos acima (3-4% para a bifênila e 7-8% para o tolueno).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

**3.1) Descrição das Reações:** o craqueamento do iso-octano fornece essencialmente isobutano e isobuteno, acompanhado de mínimas quantidades de propeno/propano + neo-penteno/neo-pentano; este resultado concorda com os dados de Bourdillon et al (4) para esta reação sobre zeólitas HY. A medição do consumo do reagente permite avaliar a "função ácida" dos catalisadores. Deve-se mencionar também que há uma forte desativação inicial, devido certamente à deposição de coque. Afóra a cor enegrecida dos sólidos após a reação, observou-se que a área específica da quase totalidade dos sulfetos tendia a ser maior que a da amostra virgem, o que deve ser atribuível ao coque.

Na reação de conversão da bifênila (7), após a hidrogenação do  $1^\circ$  ciclo aromático, analisou-se o craqueamento de seu produto parcialmente hidrogenado, o fenil-ciclohexano, via paralela à segunda reação de hidrogenação (produzindo o biciclo-hexila). A título de ilustração, o trabalho a iso-conversão na reação com a bifênila justifica-se porque a velocidade de

craqueamento é função da pressão parcial do intermediário semi-hidrogenado que, por sua vez, é função da velocidade de hidrogenação do reagente.

No caso do tolueno, avaliou-se o aparecimento do produto de isomerização de seu produto hidrogenado, o metilciclo-hexano (dimetilciclo-pentano), e do produto de craqueamento deste último: metilciclo-pentano + metano. Também já foi objeto de análise a conversão direta tolueno - benzeno + metano (8).

**3.2) Estabilidade Estrutural:** salvo o sulfeto  $NbS_3$ , convertido em  $Nb_{1,12}S_2$  nas reações com o tolueno e o iso-octano (a 3 torr de  $H_2S$ ), não foram observadas outras mudanças estruturais nos sulfetos empregados neste estudo.

**3.3) Influência da Área Específica:** foi verificada a proporcionalidade entre área específica (após teste catalítico) e a atividade dos catalisadores na reação com a bifenila (7); como a reação com o tolueno é de mesma natureza, assumiu-se que tal proporcionalidade era também existente, ainda mais que a queda da área específica está diretamente ligada à queda da atividade catalítica. No caso do iso-octano, o uso de áreas específicas antes ou após o teste catalítico não modifica o resultado da comparação das atividades das amostras. Por isso, todos os resultados serão apresentados utilizando as áreas específicas após teste catalítico.

**3.4) Atividades Catalíticas:** as figuras 1 a 4 mostram, respectivamente: os resultados de atividade catalítica no craqueamento do iso-octano (figura 1); os dados de craqueamento do fenilciclo-hexano (conversão da bifenila - figura 2); os dados de isomerização do metilciclo-hexano a dimetilciclo-pentano (conversão do tolueno - figura 3); o perfil obtido no craqueamento do dimetilciclo-pentano (figura 4).

**3.5) Efeito do  $H_2S$ :** qualquer que seja a reação considerada (figuras 1, 3 e 4), observa-se que o aumento da pressão parcial de  $H_2S$  favorece as reações de craqueamento e isomerização. Em particular, no caso da conversão do tolueno, apenas o sulfeto de Nb craqueia o dimetilciclo-pentano a 55 Torr de  $H_2S$  e os sulfetos dos metais do grupo VIII não fazem nenhuma reação ácido-base nessa pressão parcial (figuras 3 e 4). Deve-se mencionar que, a 55 Torr de  $H_2S$ , só o sulfeto de Nb craqueia o tolueno a benzeno + metano; a 550 Torr, afora esse sulfeto, só os de W e Mo realizam esta reação, em mínima extensão (8).

Este conjunto de dados permite sugerir que o  $H_2S$  aumenta a acidez do catalisador sulfeto, como já proposto na literatura (9, 10). Com efeito, parece que os sítios de craqueamento/isomerização estão ligados à dissociação do  $H_2S$  sobre lacunas aniônicas à superfície do catalisador (9, 10); não somente para o sulfeto de Mo, mas também para outras amostras. Este fenômeno implica numa acidez de Brønsted (9, 11-13); em outras palavras, a protonação da molécula-reagente é o primeiro passo nas reações ácido-base.

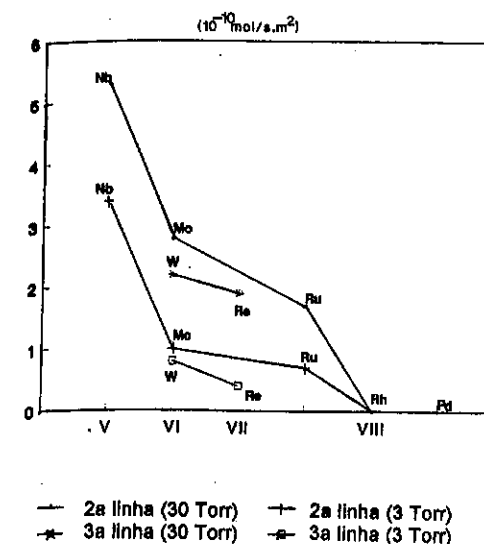


Figura 1: Atividade Catalítica no craqueamento do iso-octano (275°C, 1 Torr reagente, 3/30 Torr  $H_2S$ )

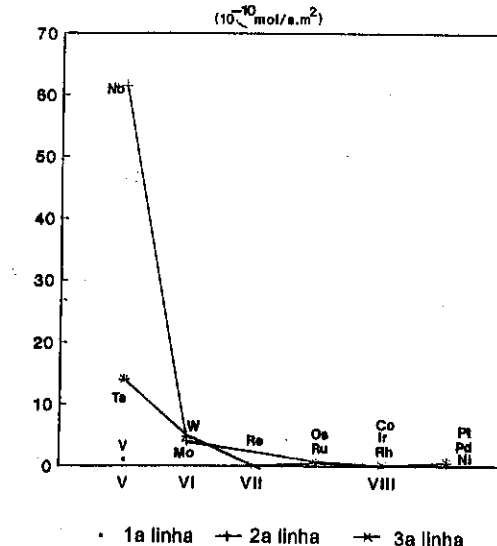


Figura 2: Atividade catalítica no craqueamento do fenilciclo-hexano (conversão da bifenila - 257°C, 1 Torr reagente, 6 Torr  $H_2S$ )

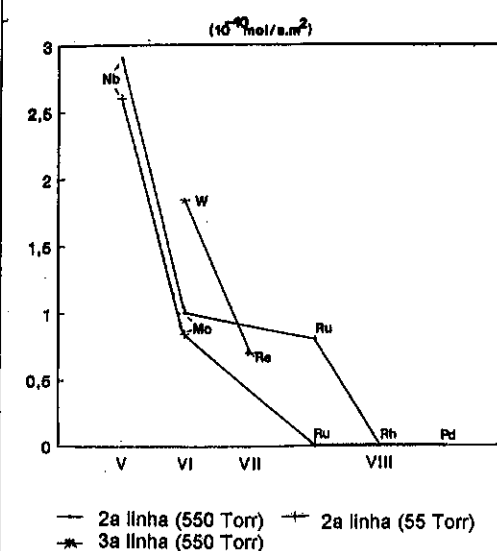


Figura 3: Isomerização do metilciclo-hexano (conversão do tolueno - 300°C, 30 Torr reagente, 55 ou 550 Torr  $H_2S$ )

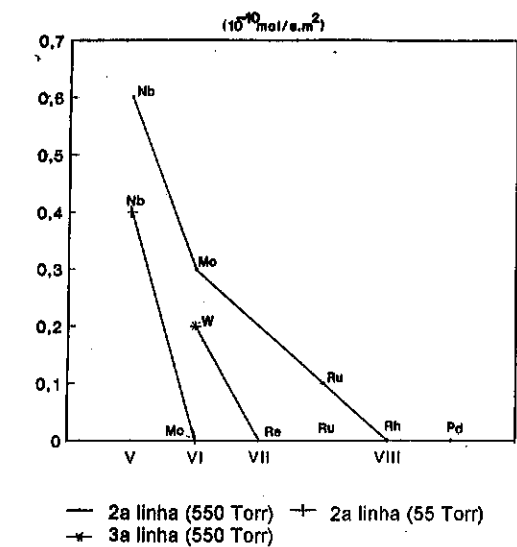


Figura 4: Craqueamento do dimetilciclo-pentano (conversão do tolueno)

**3.6) Função Ácida:** outro dado que emerge claramente das figuras 1-4 é que as propriedades ácido-básicas são mais desenvolvidas sobre os sulfetos dos grupos V-VIB, diminuindo regularmente à medida que se encaminha para o grupo VIII. Este comportamento é exatamente o inverso notado para as reações de hidrogenação da bifenila (7) e do tolueno (8), onde a atividade hydrogenante é mais desenvolvida nos sulfetos do grupo VIII. À primeira vista, seja para uma reação de craqueamento ou de isomerização, o perfil de atividade (figuras 1, 2, e 4) é muito similar.

Quanto aos sulfetos do grupo VIII, seu comportamento está em vivo contraste com a atividade em hidrogenólise em estado metálico (14). É verdade que compostos sulfurados (como H<sub>2</sub>S) são venenos catalíticos para os metais platinicos.

Um estudo sistemático da acido-basicidade via desidratação do isopropanol (15) mostra a elevada atividade dos óxidos Mo(W)O<sub>3</sub>, seguidos por Nb(Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ti(Zr)O<sub>2</sub>. Infelizmente, não foram testados óxidos dos grupos VII-B-VIII, mas este estudo mostra que acido-basicidade e propriedade hydrogenante não têm ligação, tal como visto neste estudo com sulfetos.

É bem sabido que a acidez de um composto aumenta com o aumento do número de oxidação do metal envolvido (14, 16). Contudo, no nosso caso, Nb, Ta, Mo, W, e Re estão com o mesmo número de oxidação, + 4; afora isso, seus raios atômicos (17) são muito próximos (68\*10<sup>-12</sup> m para Nb<sup>+4</sup> e 63\*10<sup>-12</sup> m para Re<sup>+4</sup>). Os calores de formação dos sulfetos em questão (18) são (em Kcal/mol metal): NbS<sub>2</sub> (NbS<sub>3</sub>): 87,8; TaS<sub>2</sub>: 84,6; MoS<sub>2</sub>: 65,8; WS<sub>2</sub>: 62,0; ReS<sub>2</sub>: 42,7. Desse modo, a força da ligação M-S aumenta do Re ao Nb. Este fato pode explicar o efeito positivo do H<sub>2</sub>S: ele se dissocia (9, 10) em espécies H<sup>+</sup> (acidez de Brønsted) e espécies SH<sup>-</sup>. Assim, os centros ácidos de Brønsted seriam mais efetivos do Re ao Nb de acordo com a capacidade de cada elemento em adsorver o enxofre (H<sub>2</sub>S, SH<sup>-</sup>). Em outras palavras (14, 16), a acidez de Lewis aumentaria do ReS<sub>2</sub> ao NbS<sub>3</sub>.

**3.7) Correlação Acidez e HDN:** foi verificada para as reações de conversão do iso-octano e da n-pentilamina (5-6), realizadas nas mesmas condições experimentais. Na última reação, levou-se em conta somente a formação de produtos de desnitrógenação, os hidrocarbonetos C<sub>5</sub>. Os resultados se acham na figura 5, onde é claro que as atividades em craqueamento e desnitrógenação são ambas favorecidas pelo H<sub>2</sub>S sobre os sulfetos dos grupos V-VIB. Já os sulfetos do grupo VIII apresentam comportamento diverso: enquanto a atividade em HDN cresce ao se diminuir a pressão parcial de H<sub>2</sub>S, os sulfetos de Rh e Pd são inativos na reação com o iso-octano; quanto ao sulfeto de Ru, sua atividade em craqueamento diminui e a de desnitrógenação aumenta quando a pressão de H<sub>2</sub>S é reduzida. Assim, parece que o paralelismo observado entre acido-basicidade e HDN é compatível com um mecanismo tipo Hofmann (19) sobre os sulfetos dos grupos V-VIB, enquanto que um outro tipo de mecanismo é operante no caso dos sulfetos de metais platinicos (6, 20).

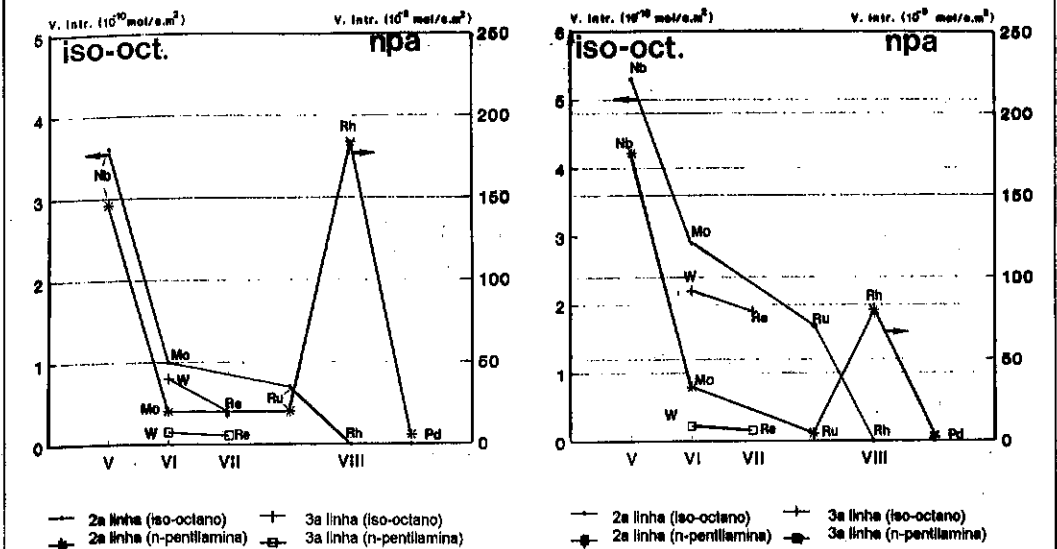


Figura 5: Comparação das atividades catalíticas na hidrodensnitrógenação da n-pentilamina (escalas à direita) e no craqueamento do iso-octano (escalas à esquerda) sobre alguns sulfetos de metais de transição (275°C, 1 Torr reagente, 3 Torr H<sub>2</sub>S - figura da esquerda/30 Torr H<sub>2</sub>S - figura da direita).

4. CONCLUSÕES

A acido-basicidade dos sulfetos mássicos de metais de transição estudados (grupos VB a VIII) mostra que estas propriedades estão mais desenvolvidas sobre os sulfetos dos grupos V-VIB. O H<sub>2</sub>S apresenta claro efeito positivo na atividade em craqueamento e isomerização, o que sugere que uma acidez do tipo Brønsted se acha presente nos sólidos em estudo.

O paralelismo entre acido-basicidade (iso-octano) e desnitrógenação (n-pentilamina) sugere que mecanismos do tipo Hofmann sejam operantes nos sulfetos dos grupos V-VIB.

AGRADECIMENTOS

Júlio C. Afonso agradece ao CNPq pela concessão de uma bolsa de estudos.

## BIBLIOGRAFIA

01. Jacobs, P.A. in "Characterization of Heterogeneous Catalysis" (eds F. Delannay). Marcel Dekker, New York, 1984, p. 367
02. Guisnet, M. in "Catalysis by Acids and Bases" (Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 20). Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 283
03. Guisnet, M. et al J. Catal., 1977, 48, 166
04. Bourdillon, G. et al App. Catal., 1990, 61, 123
05. Afonso, J.C. et al in Anais do XII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Rio de Janeiro. Eds IBP, 1990, vol. II, p. 570-581.
06. Afonso, J.C. et al in 5º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, Rio de Janeiro. Eds IBP, 1994, Trabalho TT-005 (13 pp)
07. Lacroix, M. et al J. Catal., 1989, 120, 473
08. Afonso, J.C. et al in Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo. Eds. IBP, 1995, Trabalho TT-006
09. Yang, S.H. e Satterfield, C.N. J Catal., 1983, 81, 168
10. Ramachandran, R. e Massoth, F.E. J. Catal., 1981, 67, 248
11. Haag, W.O. e Chen, N.Y. in "Catalysis Design-Progress and Perspectives" (Eds L.L. Hegedus). Wiley, New York, 1987, p. 163
12. Olah, G.A. et al in "Superacids". Wiley, New York, 1985, p. 220
13. Engelhardt, J. e Hall, W.K. J. Catal., 1990, 125, 472
14. Murrel, L.L. et al J. Catal., 1987, 107, 463
15. Gervasini, A. e Auroux, A. J. Catal., 1991, 131, 190
16. Auroux, A. e Gervasini, A. J. Phys. Chem., 1990, 94, 6371
17. Weels, A.F. in "Structural Inorganic Chemistry". Oxford, New York, 1984, p. 1283
18. Mills, K.C. "Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides". Butterworths, Londres, 1974
19. Nelson, N. e Levy, R.B. J. Catal., 1979, 58, 485
20. Afonso, J.C. et al in Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo. Eds. IBP, 1995, Trabalho TT-008

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

## O USO DA DESATIVAÇÃO ACELERADA EM CATALISADOR NiMo SUPORTADO EM ALUMINA PARA AS REAÇÕES DE HDS E HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS

- Giovana D'Amorim Barreto<sup>1</sup>
- Maria Isabel Pais da Silva<sup>2</sup>

RESUMO

Neste trabalho estudou-se de que forma a desativação acelerada através da elevação da temperatura, afeta as propriedades texturais e catalíticas de um catalisador NiMo suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas reações de hidrodessulfurização de tiofeno e hidrogenação de ciclohexeno. Observou-se que para um teor de coque aproximado (5% peso), o efeito sobre a área específica, volume e distribuição de poros é comparável aquele obtido em condições normais (400°C) de operação. Como os níveis de desativação foram mais acentuadas quando comparados com os encontrados em condições normais de operação, para o mesmo teor de coque, acredita-se que o coque formado pela desativação acelerada é diferente do obtido bloqueando de forma mais efetiva os sítios ativos.

ABSTRACT

Experimental tests of accelerated deactivation by the elevation of temperature were carried out using a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in thiofene hydrodesulfurization and ciclohexene hydrogenation. For a coke content of 5 weight%, the textural properties were similar to those found when it was used normal operation conditions (400°C), but the levels of deactivation were more elevated. It was supposed that coke formed during accelerated deactivation is different, blocking the access of reagents to active sites.

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas que ocorrem no hidrotreamento de cargas de petróleo é a rápida perda de atividade dos catalisadores durante o processo. Dependendo da carga e das condições de operação essa perda pode ocorrer em torno de 1 a 3 anos. O entendimento do mecanismo de desativação dos catalisadores de hidrotreamento é muito importante pois permite prever as características físico-químicas que os mesmos devem possuir para evitar ou diminuir a ocorrência da desativação e até mesmo prever a época ideal para a regeneração dos catalisadores em operação. Um dos fatores principais para essa desativação é a formação de coque que bloqueia os poros do catalisador.

De acordo com TRIMM [01] e BARTHOLOMEW [02], a formação de coque é um processo de

<sup>1</sup> M. Sc., Escola Politécnica/ UFBA.

<sup>2</sup> D. Sc., Professor do Departamento de Química da PUC-Rio.

polimerização/desidrogenação, favorecido por uma grande concentração de intermediários mantida a altas temperaturas e baixas pressões. Em catalisadores óxidos ácidos e sulfetos, o coqueamento resulta de reações de ciclização e, principalmente, de polimerização, catalisadas por sítios ácidos. Os produtos destas reações podem sofrer posteriores desidrogenação e isomerização. O coque resultante é pouco organizado em sua forma final, como resultado do mecanismo de formação.

Muitos dos trabalhos sobre determinação de vida útil de catalisadores são realizados submetendo-os a condições mais severas de operação. De acordo com PENICONE [03], os testes de desativação acelerada são realmente importantes por serem impraticáveis medidas diretas em laboratório do tempo de vida do catalisador em condições iguais às que são usadas nas plantas industriais, devido a razões de tempo e custo.

Este trabalho visa avaliar o uso de uma metodologia de desativação acelerada para simular a desativação por coque de um catalisador NiMo nas reações simultâneas de hidrogenação de olefinas (HID) e hidrodessulfurização (HDS).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação do catalisador NiMo

O catalisador foi preparado através de impregnação simultânea das soluções de sais heptamolibdato de amônio e nitrato de níquel sobre o suporte gama alumina. A etapa de secagem foi feita em estufa, primeiramente a 80°C durante 14 horas e depois a 100°C durante 5 horas. O catalisador foi calcinado na temperatura de 470°C e a sua composição química final determinada por plasma é a seguinte:

MoO <sub>3</sub>	18,6 (% peso)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,2 (% peso)
NiO	3,1 (% peso)	SiO <sub>2</sub>	< 0,1 (% peso)

### 2.2. Avaliação da desativação do catalisador NiMo

Para o estudo da desativação do catalisador NiMo/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizada uma unidade de bancada de reator de leito fixo com cromatógrafo em linha, além de sistemas de alimentação de carga e hidrogênio e de condensação e coleta de produtos líquidos.

Uma carga modelo composta por 18% em peso de ciclohexeno e 2% em peso de tiofeno dissolvidos em n-heptano foi utilizada nos experimentos.

Cada teste foi efetuado com 1,0 grama de catalisador NiMo/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo o mesmo sulfetado no próprio reator antes de iniciada a operação. O agente sulfetante utilizado foi o dimetildissulfeto (DMDS), diluído em n-heptano, na temperatura de 400°C, durante 4 horas.

Dois tipos de testes para avaliação da desativação do catalisador foram efetuados em condições de operação idênticas, excetuando-se apenas a temperatura de reação. Um deles foi realizado a temperatura constante de 400°C e outro em patamares de 400 e 470°C e retornando, novamente, a 400°C, com as demais condições de operação fixas em:

Pressão atmosférica	Relação molar H <sub>2</sub> /carga: 5
Velocidade espacial (WHSV): 5 h <sup>-1</sup>	Vazão de carga: 7 ml/h

Os testes em que a temperatura variou, em patamares de 400 e 470°C, e depois foi retornada a 400°C, tiveram o objetivo de acelerar a desativação dos catalisadores.

Tanto a carga quanto os produtos tiveram suas composições analisadas através de cromatografia gasosa, utilizando uma coluna capilar de metil silicone (PONA).

### 2.3. Caracterização dos catalisadores

Tanto o catalisador virgem quanto o usado foram submetidos a uma série de análises de caracterização com o objetivo de determinar variações nas suas propriedades texturais (área específica, volume e distribuição de poros).

O catalisador usado, antes de ser caracterizado, sofreu extração para remover substâncias orgânicas nele adsorvidas no decorrer dos testes. A extração foi feita em aparelho SOXHLET, utilizando n-heptano como solvente.

A determinação de área específica, volume e distribuição de poros procedeu através de adsorção de nitrogênio, usando o método volumétrico estático num equipamento DIGISORB 2600.

O teor de coque no catalisador usado foi determinado por perda de peso em termobalança CAHN-1000, onde a amostra era submetida a um fluxo de ar sintético de 50 ml/min e aquecida até 500°C, para queima do coque.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Teor de coque

Os resultados de análises de determinação de teor de coque depositado no catalisador durante a reação a 400°C (figura 1), mostraram um crescimento da quantidade de depósitos de carbono com o aumento da duração dos testes de hidrotratamento.

A velocidade de deposição de coque foi muito alta no início do processo, passando então a tender a um valor estável ao final das quinze horas de operação. Estes resultados estão em concordância com perfis de deposição de coque em catalisadores durante hidrotreatamento apresentados por ARTEAGA [04] entre outros autores [05,06 e 07].

No teste de desativação acelerada, no qual a temperatura foi elevada até 470°C, a deposição de coque ao final do teste (5%), com duração de apenas onze horas, foi ligeiramente superior à deposição observada após quinze horas no teste a 400°C (4,8%). Estes resultados comprovam que a elevação da temperatura aumenta consideravelmente a velocidade de formação do coque.

### 3.2. Propriedades texturais

A figura 2 representa as variações na área específica com o teor de coque depositado no catalisador, que ocorre de maneira semelhante ao observado por ARTEAGA [04] em trabalho sobre deposição de coque em catalisador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi possível observar uma redução lenta e gradual na área específica até teores de coque de cerca de 4% em peso. Teores maiores de carbono depositado causaram uma queda mais acentuada na área específica do catalisador, possivelmente pelo maior estreitamento ou mesmo bloqueio de poros pelos depósitos de carbono.

Tanto o catalisador submetido a testes de hidrotreatamento a 400°C, durante quinze horas, quanto o submetido a desativação acelerada sofreram reduções na área específica de cerca de 19%.

O volume de poros (figura 3) decresceu de forma aproximadamente proporcional ao teor de carbono depositado na superfície do catalisador, em concordância com os resultados obtidos por ARTEAGA [04]. Após quinze horas de operação a 400°C o catalisador sofreu diminuição no volume de poros que se situou na faixa de 36% (de 0,36 para 0,23 cm<sup>3</sup>/g), superando de forma significativa o decréscimo na área específica que foi da ordem de 18-19%, em relação ao catalisador virgem. Este mesmo fenômeno foi observado, para o catalisador submetido a desativação acelerada, onde o volume de poros foi reduzido em 39%, enquanto a área específica teve redução praticamente igual à observada após quinze horas a 400°C.

Maiores reduções de volume de poros que de área específica podem se dever ao estreitamento de poros maiores por deposição de carbono, como sugerido por ARTEAGA [04], pois a diminuição de tamanho dos poros maiores leva a uma redução sensível no volume de poros, que se deve principalmente aos poros maiores, mas não altera tanto a área específica total, pois esta é devida principalmente à existência de poros menores.

A figura 4 apresenta a distribuição de poros do catalisador NiMo/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> virgem e após uso em testes de hidrotreatamento de cinco e quinze horas a 400°C. Através das mesmas pode-se observar que o tempo de uso acarretou um deslocamento para poros de menores diâmetros, ocorrendo diminuição na quantidade de poros na faixa de 50 a 115Å. Já o diâmetro médio de poros caiu de 95 para 85Å, em todos os tempos de operação testados, vindo a comprovar que nas primeiras horas de reação a taxa de deposição de coque foi bastante elevada e depois se tornou mais lenta, com variações muito pequenas a partir de então, estando de acordo com dados apresentados na literatura [04,05,06 e 07].

Conforme a distribuição de tamanho de poros do catalisador submetido a desativação acelerada, apresentada na figura 4, a tendência observada nos outros testes foi mantida, ou seja, em relação ao catalisador virgem houve diminuição da quantidade de poros na faixa de 50 a 115Å e o aumento na faixa entre 20 e 30Å. O diâmetro médio de poros sofreu a mesma redução, passando para 85Å.

Estes resultados, em concordância com os de variação de área específica e de volume de poros, indicam que houve diminuição na quantidade de poros de maiores diâmetros durante o uso do catalisador, devido ao seu estreitamento.

Ao se comparar as variações nas propriedades texturais do catalisador submetido a hidrotreatamento a 400°C, durante quinze horas, com a do submetido a desativação acelerada, observa-se que os dois procedimentos de testes levaram praticamente às mesmas mudanças nestas propriedades. Sendo assim, a metodologia utilizada nos testes para acelerar a desativação, através de aumento de temperatura, parece ser válida para verificar o efeito da deposição de coque nas propriedades texturais deste catalisador até os níveis de coque aqui verificados.

### 3.3. Avaliação nas reações de HDS e HID

No caso da reação de hidrogenação do ciclohexeno (HID), observou-se também, de forma significativa, a ocorrência da reação de desidrogenação do ciclohexeno (DEH), devido às condições de operação utilizadas. Assim passou-se a usar o termo conversão de ciclohexeno para designar a transformação deste último.

Embora o tempo de operação tenha sido menor (onze horas), o catalisador submetido a desativação acelerada sofreu redução de atividade muito maior para todas reações que aquele submetido a testes em que a temperatura foi mantida a 400°C durante quinze horas. Isto pode ser observado na tabela 1 que apresenta as conversões observadas para o catalisador submetido aos dois tipos de testes.

observado na tabela 1 que apresenta as conversões observadas para o catalisador submetido aos dois tipos de testes.

Tabela 1 - Conversões para HDS e CCH

Reação	Conversão (% em peso)		
	5h-400°C	15h-400°C	DA
HDS	18,5	18,5	15,5
CCH	35,5	29,0	18,5

Ao contrário do que ocorreu nos testes de hidrotratamento a 400°C, houve perda de atividade hidrodessulfurizante para o catalisador desativado de forma acelerada.

A conversão do ciclohexeno, tanto após quinze horas a 400°C, como no caso de desativação acelerada apresentou decréscimo ao final, mas o fato foi muito mais acentuado ao final da desativação acelerada.

Analisando especificamente os dados da conversão do ciclohexeno, observou-se que as tendências para o decréscimo de atividade nos dois tipos de testes é a mesma, ou seja, o catalisador sofre menor desativação para a formação de produtos de hidrogenação e maior desativação para a formação de produtos provenientes da desidrogenação.

A atividade para hidrogenação do ciclohexeno sofreu redução com a desativação acelerada, caindo de 7,0 para 4,0%, ou seja, sofreu redução de cerca de 43% em relação ao valor obtido após cinco horas de reação a 400°C. Este percentual superou significativamente os de 16-14% observados após quinze horas de operação a 400°C, também em relação a atividade após cinco horas.

Em relação à atividade desidrogenante, medida após uma hora de teste, o catalisador NiMo, sujeito a desativação acelerada, sofreu redução de cerca de 57% (caiu de 29,0 para 14,5%), ao passo que o submetido a hidrotratamento a 400°C teve redução de 34% (de 29,0 para 22,5%).

O catalisador submetido a desativação acelerada, com duração de apenas onze horas, apresentou deposição de coque (5,0% em peso) praticamente igual à ocorrida no catalisador submetido a hidrotratamento a 400°C durante quinze horas (4,8% em peso). Apesar disso, foram observadas diminuições muito mais significativas na atividade do catalisador submetido a desativação acelerada, para todas as reações estudadas. Como a desativação durante hidrotratamento é causada principalmente pela deposição de coque, estes resultados sugerem que as deposições ocorrem de forma diferenciada para cada tipo de teste.

Como a elevação da temperatura de operação favorece a formação de depósitos de carbono com estruturas mais grafiticas, o coque formado durante desativação acelerada provavelmente apresentou estrutura diferente do formado nos outros testes, fazendo com que o bloqueio dos sítios ativos aos reagentes ocorresse de forma muito mais efetiva, para teores de coque depositado bem próximos aos verificados no hidrotratamento a 400°C.

Para se ter certeza de que a estrutura do coque depositado no catalisador submetido a alta temperatura (470°C) é diferente daquela do catalisador submetido a temperatura de final de campanha em plantas industriais (400°C), seriam necessárias análises de Raios-X e microscopia eletrônica de transmissão do coque depositado, separado do catalisador através de tratamento ácido.

Ao contrário do que foi observado nas variações das propriedades texturais, as perdas de atividade, observadas durante os testes de desativação acelerada, foram bem mais pronunciadas que as observadas durante hidrotratamento a 400°C. Sendo assim, é necessário tomar-se cuidado durante análise de resultados de atividade catalítica para hidrotratamento, principalmente quando obtidos por intermédio de testes de desativação acelerada pela elevação da temperatura. Estes resultados confirmam que a desativação sofrida pelo catalisador NiMo/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é influenciada pelas condições de processo [08,09 e 10].

#### 4. BIBLIOGRAFIA

- 01 - TRIMM, D. L.; Chem. Eng. Process., 18, 137-148 (1984).
- 02 - BARTHOLOMEW, C. H.; Chemical Engineering, 12 Nov., 96-112 (1984).
- 03 - PENICONE, N.; Applied Catalysis, 15, 17-31 (1985).
- 04 - ARTEAGA, A.; FIERRO, J. L.G.; DELANNAY, F. e DELMON, B.; Appl. Catalysis, 26, 227-249 (1986).
- 05 - THAKUR, D. e THOMAS, M. G.; Applied Catalysis, 15, 197-225 (1985).
- 06 - AMMUS, J.M.; ANDROUTSOPOULUS, G.P e TSETSEKOU, A.H.; Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1312-1323 (1987).
- 07 - YOSHIMURA, Y. e FURIMSKY, E.; Fuel, 65, 1388-1392 (1986).
- 08 - MOHANTY, S.; SARAF, D. N. e KUNZRU, D.; Science Technology, 43(9), 359-363 (1990).
- 09 - ARAYA, P.E.; BADILLA -OHLBAUM, R.; DROGUET, S. E. e NEUBURG, H.J.; Bol. Soc. Chil. Quim., 28 (5), 21-28 (1983).

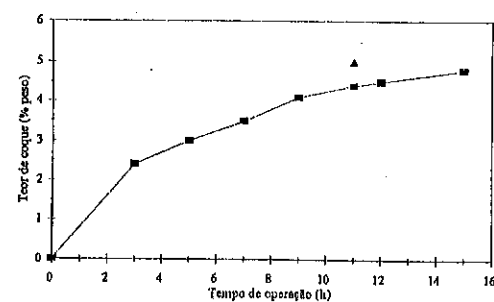


FIGURA 1 - Teor de Coque x Tempo de operação

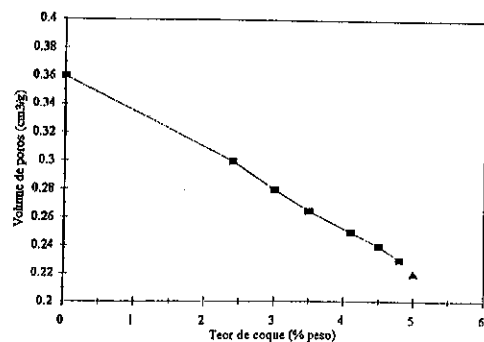


FIGURA 3 - Vol. de poros x Teor de coque

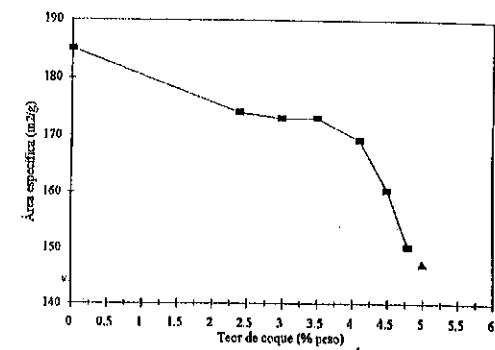


FIGURA 2 - Área Específica x Teor de Coque

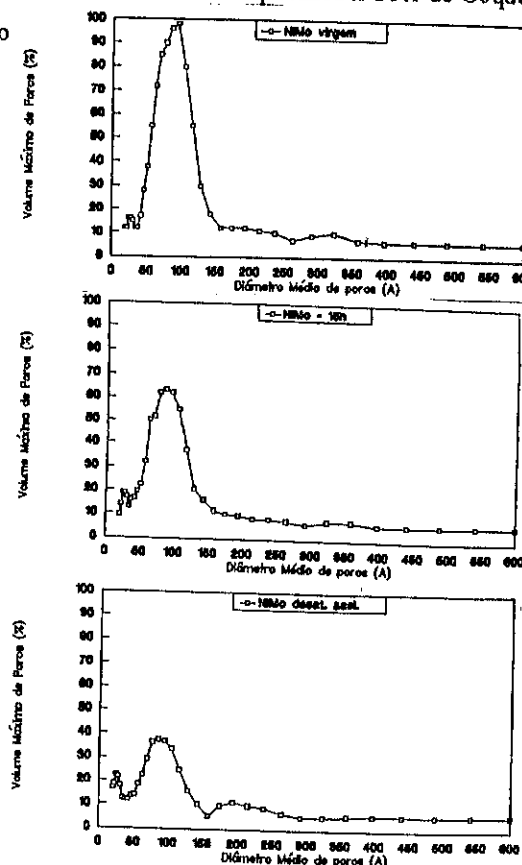


FIGURA 4 - Distribuição vol. poros NiMo

P120

GERAÇÃO DE MACROPOROS EM EXTRUDADOS DE CARBETOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO POR ADIÇÃO DE CELULOSE

. José Augusto Jorge Rodrigues<sup>1</sup>  
 . Gilberto Marques da Cruz<sup>2</sup>  
 . Guy Bugli<sup>3</sup>  
 . Gérald Djega-Mariadassou<sup>3</sup>

RESUMO

Descreve-se neste artigo um método de preparação de carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio, na forma de extrudados e a partir de seus óxidos, com volume e distribuição de poros controlados. Os meso e macroporos, ainda não obtidos em quantidade significativa por qualquer processo, são gerados por moléculas orgânicas tais como celulosas microcristalinas que, após serem queimadas, formam uma estrutura contendo poros de grande diâmetro. A moldagem envolve a obtenção de compostos intermediários suscetíveis de sofrerem peptização e posterior extrusão.

ABSTRACT

This paper shows a preparation method for tungsten and molybden carbides and nitrides, in extruded shape, obtained from their oxides, with controlled volume and pore distribution. The meso and macropores, not yet attained by any other process, are generated by organic molecules like microcrystalline celluloses which after being burned are responsible for a structure with pores of large diameter. The molding process involves the obtainment of intermediate components susceptible to peptized and then extruded.

1. INTRODUÇÃO

Carbetos e nitretos de elementos de transição são ligas intersticiais formadas pela incorporação de carbono e nitrogênio nas redes dos metais de transição<sup>(1)</sup>. Estas ligas apresentam características metálicas que lhes conferem atividade catalítica semelhante a de diversos metais nobres, tais como irídio, platina e paládio<sup>(2,3)</sup>. Como características importantes, tais compostos, além de serem extremamente duros, são refratários, resistentes à corrosão e apresentam elevado

1 Pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
 2 Docteur d'Etat, Professor da FAENQUIL  
 3 Professeur da Université Pierre et Marie Curie (Paris/França)



ponto de fusão. Consequentemente, os carbetos e nitretos são utilizados não só em catálise, mas também em ferramentas de cortes, componentes estruturais etc. No campo da catálise, os carbetos e nitretos são empregados em reações de oxidação, hidrogenação, desidrogenação, isomerização, hidrogenólise entre outras<sup>(4)</sup>. Estas aplicações somente foram possíveis a partir do desenvolvimento pelo grupo de Michel Boudart de um método de preparação que resulta em carbetos e nitretos com elevada área específica<sup>(5)</sup>. O método consiste na redução do óxido do metal de transição, utilizando para isto amoníaco para o caso dos nitretos ou uma mistura de hidrogênio e metano para o caso dos carbetos, elevando a temperatura deste óxido precursor de maneira suave e uniforme. Embora este método de preparação produza materiais com alta área específica, sua estrutura porosa é constituída basicamente por microporos.

Neste artigo, descreve-se um método de preparação de carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio na forma de extrudados, ou seja na forma na qual possam ser utilizados comercialmente, com volume e distribuição de poros controlados. Os meso e macroporos são gerados por moléculas orgânicas poliméricas, tais como celuloses microcristalinas que, após serem queimadas, geram estruturas mais porosas. A moldagem envolve a obtenção de compostos intermediários suscetíveis de peptização<sup>(6)</sup> e posterior extrusão. A preparação destes compostos com poros de diâmetro superior a 50Å implica na ampliação da gama de aplicação destes materiais em reações catalíticas, uma vez que estruturas com poros de maior diâmetro permitem o processamento de moléculas maiores. Além disso, desta forma diminuem-se os problemas de difusão de calor e de massa, que surgem quando se trabalha com catalisadores muito ativos e/ou reações muito exotérmicas. ] aplicação

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Preparação dos Catalisadores

A preparação dos carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio envolve as seguintes fases:

- 1ª Preparação e moldagem dos óxidos precursores dos carbetos e nitretos.
- 2ª Transformação destes óxidos em carbetos e nitretos com uma estrutura de poros desejada.

### PRIMEIRA FASE

A obtenção dos óxidos na forma de extrudados e com estrutura macroporosa<sup>(7)</sup> foi realizada em seis etapas, descritas a seguir.

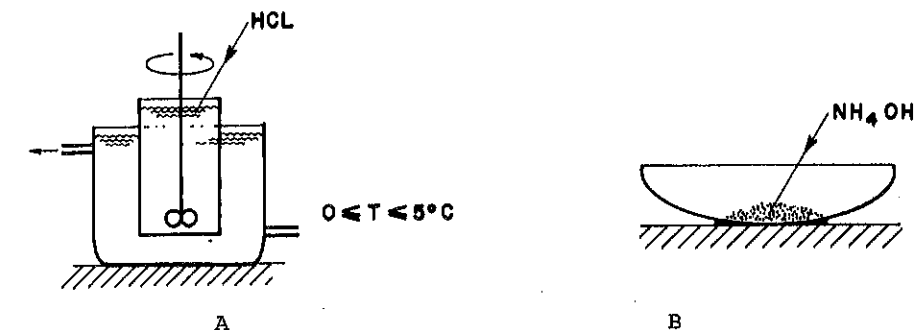


Figura 1 - Dispositivos experimentais utilizados. (A) Obtenção do ácido túngstico ou molíbdico na forma coloidal. (B) Peptização da mistura celulose/ácido com gral e pistilo.

1ª ETAPA - Reação do óxido precursor em pó com hidróxido de sódio para o caso do óxido de tungstênio e hidróxido de amônio para o caso do óxido de molibdênio.

2ª ETAPA - Acidificação com HCl dos sais obtidos na 1ª etapa, tungstato de sódio -  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e molibdato de amônio -  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , com a formação dos respectivos ácidos.

3ª ETAPA - Mistura do ácido túngstico ou molíbdico com celuloses. Após secagem, trituração e peneiração os ácidos foram misturados, em um misturador do tipo "V", a uma quantidade de celulose, numa concentração em geral de 10 a 30% em massa.

4ª ETAPA - Peptização da mistura celulose/ácido túngstico ou molíbdico. Para isto utilizou-se uma solução de hidróxido de amônio (5% em volume). O ponto final da peptização foi determinado pelo "ponto de liga" da mistura e sua suscetibilidade à extrusão.

5ª ETAPA - Extrusão para a obtenção dos materiais em formato adequado.

6ª ETAPA - Tratamento térmico dos extrudados obtidos. A mistura celulose/ácido túngstico já na forma moldada é submetida a um tratamento térmico que envolve 2 secagens por 12 horas, a primeira a 60°C e a segunda a 120°C, e posterior calcinação a 600°C, sob fluxo de ar durante 3 horas. Durante a calcinação, ocorre a decomposição dos

ácidos, a queima da celulose e a eliminação de impurezas voláteis, tais como o gás amoníaco.

#### SEGUNDA FASE

A transformação destes óxidos em carbetos e nitretos foi efetuada da maneira descrita a seguir. Dois a quatro gramas de óxido moldado (tungstênio ou molibdênio) são colocados dentro de um reator tubular em quartzo envolto por um forno. No caso dos nitretos utilizou-se uma vazão de amoníaco de 7 litros/hora (pureza superior a 99,96%) e para o caso dos carbetos uma vazão de metano de 1,5 a 2,5 litros/hora (pureza superior a 99,9%) e hidrogênio de 6,0 a 10,0 litros/hora (pureza superior a 99,95%) mas mantendo constante em 1/4 a razão molar  $CH_4/H_2$ . A temperatura do reator foi aumentada suavemente da seguinte maneira: aquecimento a partir da temperatura ambiente até  $400^\circ C$ , com uma taxa de aquecimento de  $3,0^\circ C/min$  e posteriormente de  $400$  a  $700^\circ C$  para os carbetos e de  $400$  a  $800^\circ C$  para os nitretos, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente  $0,5^\circ C/min$ . Na etapa seguinte os compostos obtidos foram resfriados à temperatura ambiente e passivados utilizando uma mistura de 1% de oxigênio em hélio.

#### 2.2 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos carbetos e nitretos de molibdênio e tungstênio envolveu as seguintes técnicas:

- Difração de Raios-X para determinação da fase cristalina.
- Adsorção de  $N_2$  para determinação da área específica.
- Porosimetria de mercúrio para determinação do volume e distribuição de poros.

Os resultados serão discutidos a seguir.

#### 3- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Observa-se por difração de Raios-X que foi obtida a estrutura hexagonal compacta para o carbeto de molibdênio ( $\beta - Mo_2C$ ) e para o carbeto de tungstênio ( $W_2C$ ). Já para o nitreto de molibdênio ( $\gamma - Mo_2N$ ) e para o nitreto de tungstênio ( $\beta - W_2N$ ) a estrutura foi cúbica de face centrada. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura<sup>(2)</sup>.

Em relação às medidas de adsorção de  $N_2$  os carbetos de molibdênio e tungstênio e o nitreto de tungstênio apresentaram áreas específicas variando entre 40 e  $80 m^2/g$ , enquanto que valores entre 150 e  $240 m^2/g$  desta propriedade foram obtidos para os nitretos de molibdênio. Mais uma vez estes resultados são idênticos aos da literatura, o que permite deduzir que as etapas constituintes da primeira fase de preparação não introduziram alterações significativas na estrutura microporosa dos quatro materiais.

A seguir são apresentados os resultados de porosimetria de mercúrio.

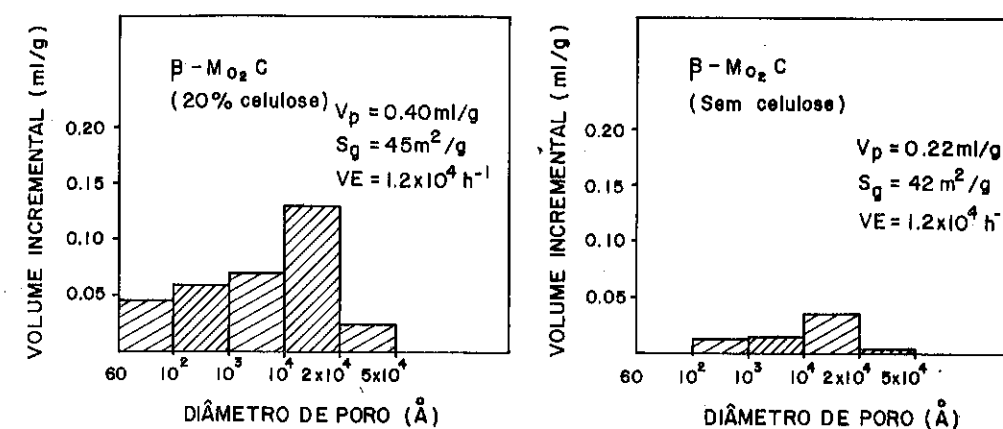


Figura 2 - Carbeto de Molibdênio com e sem celulose

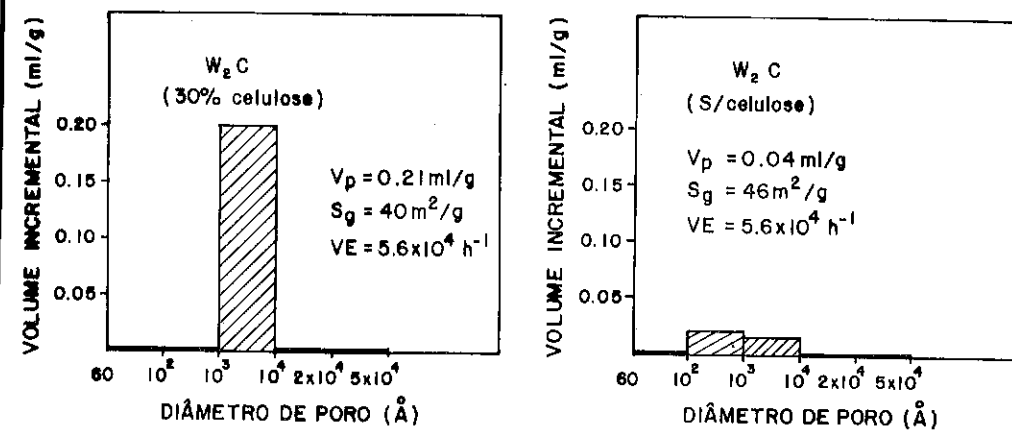


Figura 3 - Carbeto de Tungstênio com e sem celulose

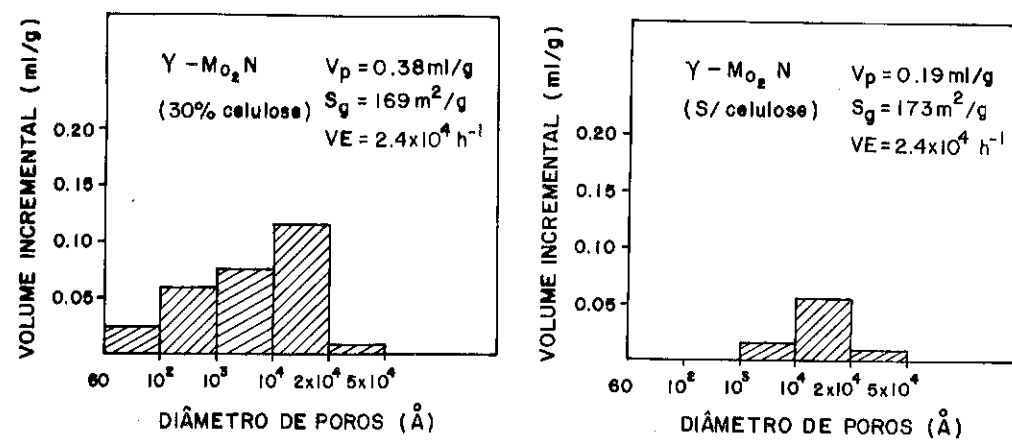


Figura 4 - Nitreto de Molibdênio com e sem celulose

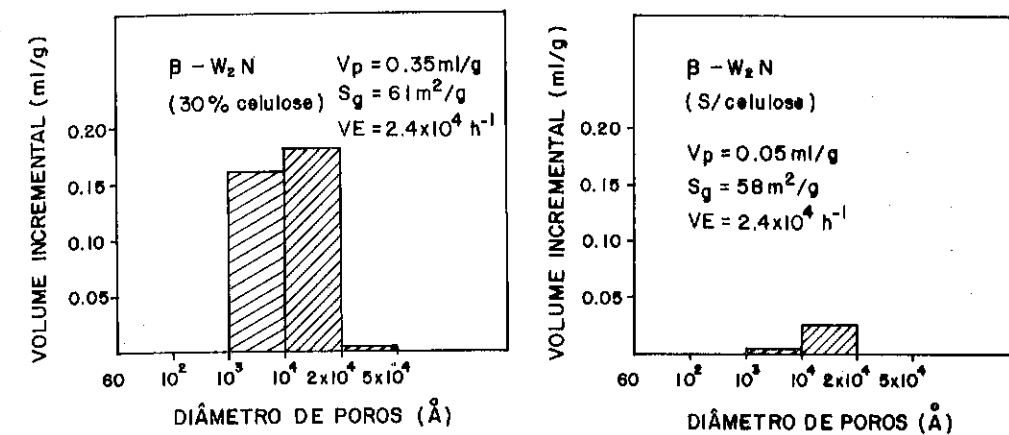


Figura 5 - Nitreto de Tungstênio com e sem celulose

Fig 2 e 4

Em relação ao volume compreendendo poros entre 60 e 50.000 Å de diâmetro, as figuras 2 a 5 deixam evidente a influência da celulose nesta propriedade. Para o nitreto e o carbeto de molibdênio, o valor do volume praticamente dobra; já para o carbeto e nitreto de tungstênio, o volume nesta faixa, que é praticamente 0 quando não se utiliza celulose durante a preparação, assume valores entre 0,20 e 0,40 ml/g quando se utiliza de 10 a 30% (em massa) de celulose. As figuras 2 a 5 apresentam, a título de exemplo, as principais características dos materiais preparados sem e com 30% de celulose.

Quanto à distribuição de poros, verifica-se que a influência da celulose atinge desde os poros com diâmetros de 60 Å até os de diâmetro de 20.000 Å. Acima desse valor a influência é pequena quando se trabalha com teores de celulose entre 10 e 30% em massa. Pode-se observar também nestas figuras, que as faixas de maior influência da celulose são aquelas compreendendo poros de diâmetro entre 1000 e 10.000 Å e entre 10.000 e 20.000 Å, caracterizando desta forma o surgimento de estruturas mais macroporosas.

## 4. CONCLUSÕES

- As modificações introduzidas, durante o processo de preparação dos carbetos e nitretos de molibdênio e tungstênio, não afetam a estrutura cristalina destes compostos quando comparadas com os obtidos na literatura.
- Estas modificações também não alteram significativamente a estrutura microporosa, uma vez que os valores obtidos de área específica por adsorção de N<sub>2</sub> estão de acordo com os encontrados na literatura e são iguais nos materiais preparados com e sem celulose.
- A presença da celulose durante a preparação possibilita a formação destes compostos com estrutura mais macroporosa, o que permite a ampliação da gama de utilização em catálise, sobretudo quando em condições reacionais controladas por difusão.
- As modificações introduzidas no método de obtenção destes compostos permite obter os carbetos e nitretos já na sua forma final para sua exploração comercial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Boudart, M. et alii, Topotactic Preparation of Powders With High Specific Surface Area. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27, 515 (1985).
- (2) Oyama, S.T. et alii, Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides. *Catalysis Today*, 15, 179 (1992).
- (3) L. Leclercq et alii, In "Surface Properties and Catalysis by Non Metals", J.P. Bonnelle, B. Delmon and Derouane, Eds., 433p, Reidel. Dordrecht (1983).
- (4) Thompson, L.T. et alii, Synthesis and Characterization of Molybdenum Nitride Hydrodenitrogenation Catalysis. *Catalysis Today*, 15, 201 (1992).
- (5) Oyama, S.T., Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1981.
- (6) Domanovskaya, E.I. et alii. Optimization of the Preparation of Tungsten Carbide Catalyst. *Kinetika i Kataliz*, 18, 767 (1977).
- (7) Rodrigues, J.A.J. et alii, PI 001379/Protocolo Geral (1995).

## SELETIVIDADE DE UM CAULIM NATURAL MODIFICADO NA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

• Lindomar Roberto Damasceno da Silva<sup>1</sup>  
• Luiz Carlos Garla<sup>2</sup>

## RESUMO

Este trabalho apresenta os primeiros resultados de um estudo sobre a utilização de argilas naturais modificadas como catalisadores. Os testes catalíticos mostraram que na desidratação do etanol ocorre a formação de dois produtos, o éter dietílico e o eteno. A seletividade na formação desses produtos varia com a temperatura

## ABSTRACT

A clay, kaolin type, from river Pardo basin at Ribeirão Preto region was modified obtaining a material of higher acidity, which was tested as catalyst in the dehydration of ethanol. The tests showed the formation of two products: diethyl ether and ethene. The selectivity in the formation of these products was a function of the temperature.

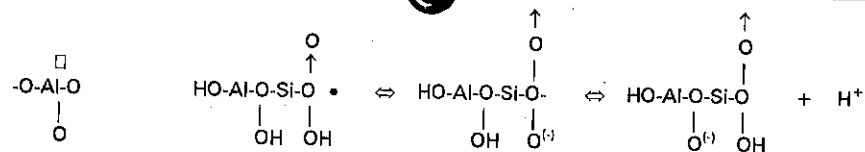
## 1. INTRODUÇÃO

As argilas naturais tiveram grande destaque nos anos trinta como catalisadores de FCC (Fluid Cracking Catalyst). Porém logo foram substituídas por catalisadores sintéticos (sílica-alumina) e eventualmente por zeólitas que apresentam elevada estabilidade. Atualmente tem ressurgido o interesse pela pesquisa de argilas como catalisadores, pois elas apresentam comprovada atividade catalítica para muitas reações como craqueamento, desidratação, condensação, isomerização e etc<sup>2,5</sup>. No entanto, a sua utilização nos processos catalíticos é limitada pelas suas características químicas e estruturais e depende também, de certas alterações possíveis de serem realizadas.

As argilas são constituídas por folhas que são repetições de uma unidade estrutural tetraédrica de silício com 4 átomos de oxigênio e por folhas que são repetições de uma unidade estrutural octaédrica de alumínio ou magnésio com 6 hidroxilas. Eventualmente aparecem outras espécies químicas, tais como Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, nos tetraedros, e Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, nos octaedros<sup>6,9</sup>. Devido à sua baixa granulometria, com diâmetro ≤ 2µm, e às imperfeições estruturais, é que as propriedades das argilas se enquadram nas de um catalisador típico<sup>8,9</sup>. O caulim, que é um tipo de argila natural, possui cátions adsorvidos, de modo a neutralizar a estrutura, e que podem ser alterados, de forma controlada, através de tratamentos com ácido, levando à sua ativação.

Uma característica fundamental que está relacionada com a constituição química e com o número de coordenação das espécies responsáveis pela formação da estrutura cristalina das argilas, são os sítios ácidos, que poderão apresentar as seguintes estruturas:

<sup>1</sup> Mestre em Química Inorgânica pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.  
<sup>2</sup> Professor Doutor do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.



Sítio ácido de Lewis

Sítio ácido de Brønsted

Estes sítios têm, segundo o método de Hammett, força ácida,  $H_o$ , consideravelmente elevada e é definida pela equação,  $H_o = -\log(a_{H^+} \cdot f_B/f_{B_{H^+}})$ , onde:  $a_{H^+}$  é a atividade do íon hidrogênio, e  $f_B$  e  $f_{B_{H^+}}$  são os coeficientes de atividade para uma base neutra e seu ácido conjugado. A utilização da função  $H_o$  é devida a dois fatores. O primeiro é que a razão  $f_B/f_{B_{H^+}}$  é essencialmente independente da base empregada, como prediz a teoria para meios com alta constante dielétrica; e o segundo, é que a adição de um próton a uma molécula reagente neutra é, ou precede, o passo determinante em um grande número de reações catalisadas por ácidos<sup>10-12</sup>.

Considerando as propriedades catalíticas, devidas essencialmente à acidez do caulim modificado, obtido de um sedimento da bacia do Rio Pardo da região de Ribeirão Preto, foram realizados testes catalíticos em leito fixo com o objetivo de verificar a seletividade na desidratação de etanol em função da temperatura.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação e caracterização do catalisador

Calcinou-se a 600 °C, em uma mufla previamente aquecida, 2,00 g de caulim durante um período de duas horas. Colocou-se 1,00 g do material calcinado em um erlenmeyer, e acrescentou-se 20,0 mL de HCl  $5 \times 10^{-2}$  mol.dm<sup>-3</sup>, agitando durante 1 hora, e mantendo em repouso por 14 horas, para uma efetiva troca catiônica. Filtrou-se e lavou-se, sob pressão reduzida, em funil de placa sinterizada, até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. Colocou-se em estufa a 110 °C por 4 horas, obtendo-se o catalisador, que foi nomeado FA-60.

Determinou-se a cristalinidade através de difração de raios-X, usando um difratômetro modelo Universal X-Ray Diffractometer H2G4/C da CARL ZEISS, provido com uma fonte de radiação,  $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ; operada a 36 Kv e 20 mA, e equipado com uma fonte de Ni.

As determinações de acidez superficial foram realizadas fazendo-se passar vapores de gás amoníaco, durante aproximadamente 10 horas, através de uma amostra do catalisador. Em seguida passou-se argônio durante 30 minutos através do leito catalítico para retirar o excesso de amônia que não havia sido adsorvido. Após o processo de adsorção da amônia, realizou-se a análise espectrofotométrica de absorção na região do infravermelho para identificar e determinar semi-quantitativamente os sítios ácidos, usando-se o espectrômetro NICOLET modelo 5ZDX FT-IR. Os espectros foram obtidos utilizando-se pastilhas de KBr.

As áreas específicas da argila e do catalisador foram obtidas através do método B.E.T, usando o medidor de área superficial CG 2000 da Instrumentos Científicos CG Ltda.

### 2.2. Testes de atividade catalítica

Os testes de atividade e seletividade do catalisador foram realizados sob condições de fluxo constante em um microrreator de pyrex de parede dupla, com entrada pelo topo e saída pela lateral, sendo a amostra suportada por uma placa de vidro sinterizado usando argônio como gás carregador sob fluxo de

0,5 L/h e velocidade de injeção do substrato igual a 0,65 mL/h. O substrato foi injetado na corrente de argônio por um injetor automático, sendo conduzido ao leito catalítico por um duto de aço inox, que liga o reator a todo o sistema de gases de arraste e ao injetor automático.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As argilas geralmente apresentam composição onde, além do silicato e aluminato da estrutura lamelar, aparecem óxidos livres tais como: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. Sendo estes trocáveis. A lixiviação com ácido clorídrico resulta na remoção de parte desses óxidos, podendo inclusive, remover alumínio estrutural. Isso, no entanto, dependerá da severidade do tratamento<sup>2</sup>. Ao calcinar o caulim a 600 °C, observa-se uma drástica redução na sua cristalinidade, Figura 1, que foi acompanhada pela redução nas intensidades dos picos característicos dessa espécie, principalmente no plano basal 001 (hkl), eixo c, que é da ordem de 7,13 Å<sup>8</sup>.

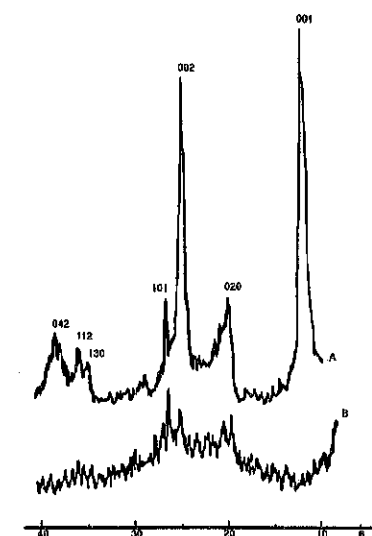


Figura 1 - Difratogramas de raios-X das amostras antes do tratamento com ácido clorídrico. A) caulim e B) metacaulim.

O pico de difração 101 (hkl) é característico do quartzo enquanto que o pico de difração 020 indica a presença de gípsita na amostra. A redução no plano basal está associada a transformações na simetria dos átomos de alumínio estruturais, que passam de uma coordenação octaédrica para uma tetraédrica, resultando numa estrutura aberta com espaços interlamelares maiores.

O esquema da Figura 2 ilustra a alteração estrutural resultante do tratamento térmico, e as implicações deste na ativação com ácido clorídrico.

Quando se compara os resultados da ativação do caulim com o do metacaulim, verifica-se que para o primeiro foi de 14,1 miliequivalentes por 100g de argila, que é muito inferior aos 190,5 miliequivalentes determinados para o metacaulim. Porém, as análises químicas indicaram um baixo percentual de alumínio re-

movido de ambas amostras (desaluminização). Com isso acredita-se que o alumínio extraído seja proveniente de pequenas quantidades de gibbsite, que segundo alguns autores<sup>9,13,14</sup>, é muito comum nesse tipo de mineral. Isso justifica o fato do caulim e metacaulim terem suas áreas específicas praticamente iguais, ou seja, 61 e 64 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

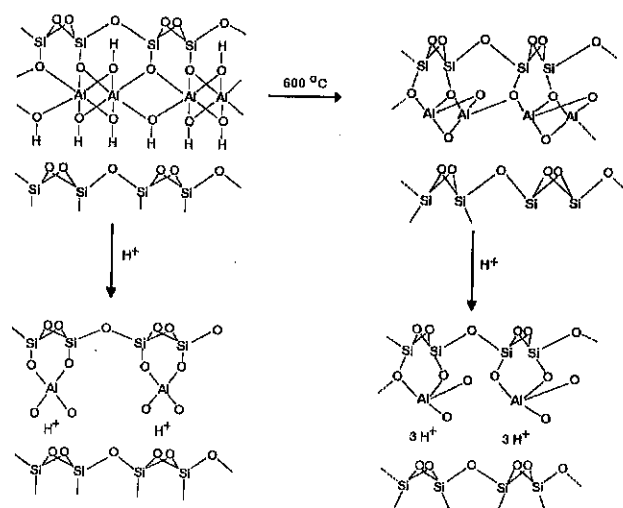


Figura 2 - Esquema das alterações estruturais que conduzem o caulim e o metacaulim a materiais com elevada acidez.

Comparando os espectros de infravermelho I-A e II-A da Figura 3, fica evidente que a calcinação leva a rede cristalina ao colapso quase total, metacaulim, pois se observa que ocorreu uma grande redução nas intensidades dos picos característicos das hidroxilas interlamelares e o desaparecimento dos picos das hidroxilas situadas entre as folhas.

Segundo Hunt<sup>15</sup>, a larga banda de absorção em 3444 cm<sup>-1</sup>, refere-se às hidroxilas entre as folhas octaédricas e tetraédricas, e que a forte absorção em 1632 cm<sup>-1</sup> é atribuída às hidroxilas interlamelares. As bandas das mesmas hidroxilas em 3699 e 3621 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao acoplamento em fase e fora de fase, respectivamente, devido ao efeito térmico, também não aparecem no espectro II-A do metacaulim. Isto se deve, provavelmente, ao processo de desidroxilação, e indica que parte das hidroxilas, entre as folhas, foram removidas. Estas alterações têm implicações fundamentais no funcionamento dos catalisadores<sup>16</sup>, pois acarretam a modificação do número de sítios ácidos, da cristalinidade e do tamanho das partículas<sup>17</sup>. Folhas de aluminossilicatos carregadas negativamente são bases conjugadas de oxiácidos, usualmente fortes, estendendo-se indefinidamente em duas dimensões<sup>18</sup>. Como os oxiácidos inorgânicos, a superfície de uma argila pode ser fortemente ácida. Sítios ácidos de Brønsted são atribuídos às hidroxilas terminais, e aos íons hidrogênio ligados aos átomos de oxigênio interlamelares<sup>19,20</sup>. A acidez é devida principalmente a estes últimos. Lavando-se o caulim e o metacaulim com ácido clorídrico 0,05 M, ocorreu o desenvolvimento de acidez superficial que variou de -6 a -8H<sub>0</sub>, segundo a função de Hammett. Essa acidez é atribuída às trocas catiônicas<sup>21-23</sup>. A acidez gerada foi medida pela adsorção de vapores de amônia, que forma ligações N-H com os

sítios ácidos. Os espectros I-B e II-B da Figura 3, mostram fracas absorções na região de 1430 e 1450 cm<sup>-1</sup>, que correspondem ao ν<sub>N-H</sub> assimétrico, para os sítios de Lewis. As bandas que aparecem na região de 1600 e 1620 cm<sup>-1</sup>, devidas ao ν<sub>N-H</sub> assimétrico, para os sítios de Brønsted, são mais intensas.

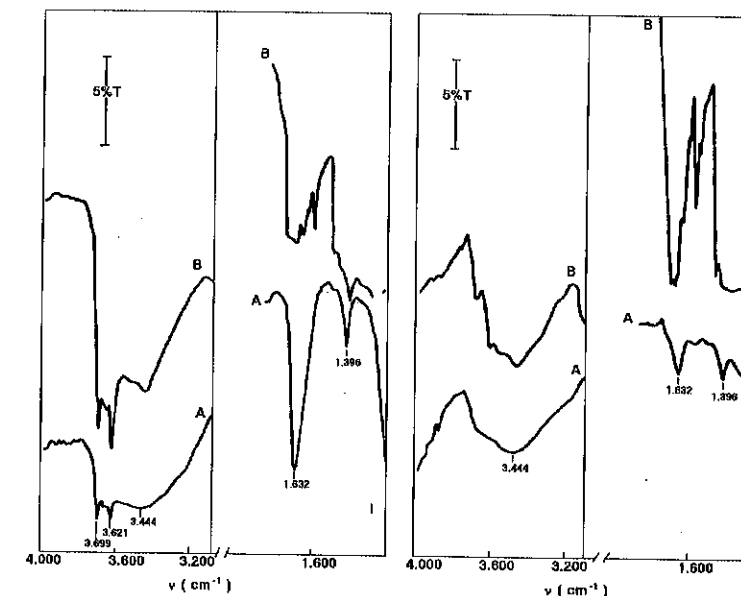


Figura 3 - Bandas de absorção na região do infravermelho antes (A) e depois (B) da adsorção de NH<sub>3</sub>, nos sítios ácidos. (I) para o caulim; (II) para o metacaulim.

Verifica-se também que a calcinação seguida de tratamento ácido, espectro II-B da Figura 3, proporciona o surgimento de um maior número de sítios de Lewis, uma vez que aumenta a intensidade dos picos atribuídos a esses sítios.

A desidratação de etanol, normalmente é conduzida sobre sólidos que apresentam acidez superficial, tais como as zeólitas e as aluminas, e também os aluminossilicatos naturais, como a argila usada no presente trabalho. Os produtos obtidos neste processo, foram o éter dietílico e o eteno. Porém, a seletividade na obtenção de um e do outro está sujeita aos efeitos da temperatura. A retirada de uma ou mais moléculas de água do etanol é um processo exotérmico e reversível na formação de éter dietílico, e endotérmico e irreversível na formação do eteno. Como os testes catalíticos realizados neste trabalho envolveram sítios ácidos e energia térmica, acreditamos que deveria haver o favorecimento da formação de eteno cuja entalpia de formação é ΔH<sub>f</sub> = + 7,93 Kcal/mol<sup>24</sup>.

Nos testes realizados observa-se a inversão na seletividade dos dois produtos de reação com a variação da temperatura. Até 300 °C há o favorecimento na formação de éter dietílico, enquanto que a partir de 350 °C o processo é mais seletivo para o eteno, conforme visto na Figura 4.

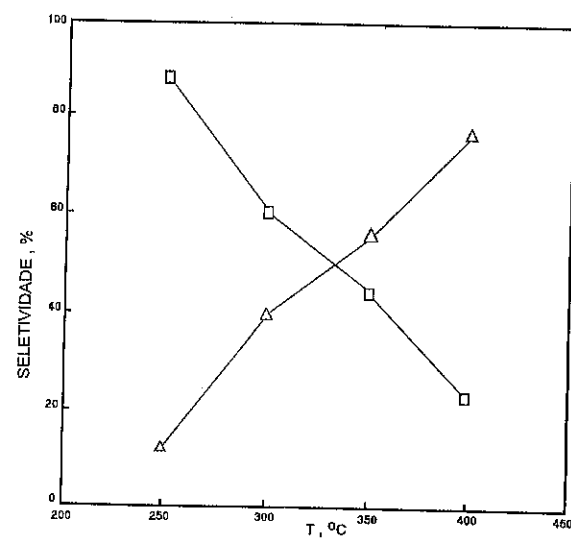


Figura 4 - Curvas de seletividades para o etileno(Δ) e para o éter dietílico(□), em função da temperatura e em fluxo contínuo de argônio, na conversão de etanol.

Mantendo a temperatura a 400 °C, verifica-se, Figura 5, que a seletividade para o éter vai diminuindo.

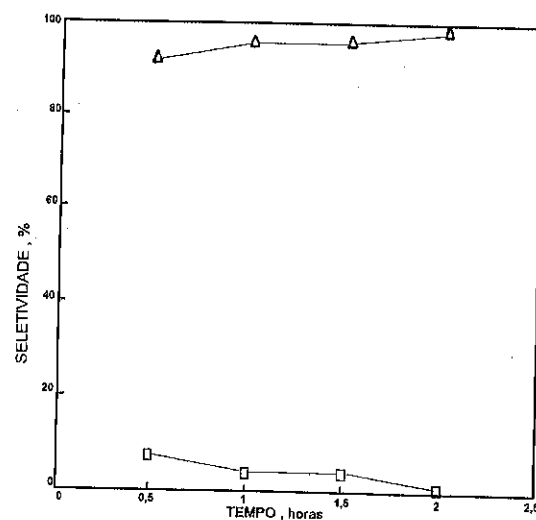


Figura 5 - Curvas de seletividade para o etileno (Δ) e para o éter dietílico (□), a 400 °C e em fluxo contínuo de argônio, na conversão de etanol.

do progressivamente, até que após algumas horas, praticamente não é mais produzido. Esses fatos concordam com a energética enunciada acima para a desidratação do etanol.

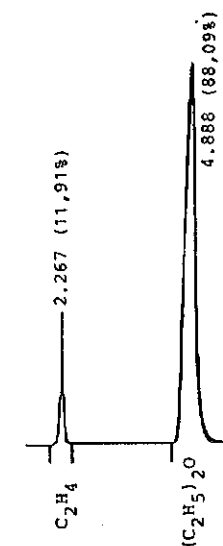


Figura 6 - Cromatograma dos produtos da reação de desidratação do etanol a 250 °C. Os valores apresentados correspondem aos tempos de retenção e aos percentuais relativos.

A identificação dos produtos da reação foi realizada por cromatografia em fase gasosa, obtendo-se o cromatograma visto na Figura 6. Nele são mostradas as proporções relativas dos produtos obtidos na temperatura de 250 °C.

No presente estudo visou-se verificar apenas a seletividade do catalisador em função da temperatura. A atividade de conversão do etanol é da ordem de 90%. Ressalte-se que um teste foi realizado sem a presença do catalisador e com variação temperatura, verificando-se a conversão de cerca de 2% do etanol.

#### 4. CONCLUSÃO

A argila utilizada mostrou-se eficiente na desidratação do etanol e foi possível controlar o direcionamento da reação para um dos dois produtos, sendo que a obtenção de um e ou do outro é dependente da temperatura de reação.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e ao Pronac-FINEP pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- GRIM, R. E.; Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, N. Y., (1962).
- MACEDO, J. C. D.; "Composições Catalíticas à base de Caulim para Craqueamento Catalítico Fluido e Processo de Craqueamento Catalítico Fluido" PI 8804981, (1988).
- COELHO, A. C. e SANTOS, P. S.; Revista Bras. Eng. Química, (1988),2.

4. MIALE, J. N.; CHEM, N. Y.; WEISZ, P. B.; *J. of Catalysis*, (1966),6,278.
5. SWARTZEN-ALLEN, S. L. and MATIJEVIC, E.; *Chemical Reviews*, (1974),74, 385.
6. BAILEY, S. W.; *Reviews in Mineralogy-Hydrous Phyllosilicates*, (1988),19.
7. MOTT, C. J. B.; *Catalysis Today*, (1988),2,199.
8. SOUZA SANTOS, P.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. 1, 2ª Ed. Edgard Blücher Ltda, (1989).
9. CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise*, Editora Moderna e EDUSP, (1981).
10. GREENLAND, K. J. and RUSSELL, E. W.; *Trans. Faraday Soc.*, (1955),51,1300.
11. WALLING, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1950),72,1161.
12. BELL, R. P.; *The Proton in Chemistry* 2<sup>th</sup> CHAMPMAN and HALL, London, (1973).
13. GOMES, C. F.; *Argilas. O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, (1986).
14. TURNER, R. C. and BRYDON, J. E.; *Soil Science*, (1967),103,111.
15. HUNT, J. M.; WISHER, M. P.; BONHAM, L. C.; *Anal. Chemistry*, (1950),12,1478.
16. HLAVAY, J.; JONAS, K.; ELEK, S.; INCZEDY, J.; *Clays and Clay Minerals*, (1977),25,451
17. STUBICAN, V.; *Nature*, 179,19,542.
18. LASZLO, P.; *Science*, (1985),235,1473.
19. DELGASS, W. N.; *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, (1979).
20. THOMAS, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1988),25,1673.
21. BENESI, H. A. and WINQUIST, B. H. C.; *Advances in Catalysis*, (1978),27,97.
22. TENNEKON, K. T. B.; THOMAS, J. M.; JONES, W.; CARPENTER, T. A. and RAMDAS, S.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, (1986),82,545.
23. GONZALEZ-TEJUCA, L.; ALKA, K.; NAMBA, S. and TURKENVICH, J.; *J. Phys. Chem.*, (1977),8,1399.
24. PADILHA, J. F.; "Preparação e Caracterização de Zeólitas HY Modificadas". CCT, DEQ-UFSCar, Tese de mestrado (1987).

REDUÇÃO CATALÍTICA DE SO<sub>2</sub> EM MATRIZES CARBONÁCEAS

• Regina F.P.M. Moreira<sup>1</sup>  
• Eduardo Humeres<sup>2</sup>

RESUMO

O efeito da adição de nitratos ou sulfetos de sódio, potássio ou cálcio na redução de SO<sub>2</sub>, sobre carvão vegetal ou grafite de alta pureza foi estudado. O tipo de ânion mostrou um efeito pequeno na atividade catalítica. O efeito catalítico seguiu a ordem: Na<sub>2</sub>S ~ NaNO<sub>3</sub> < K<sub>2</sub>S ~ KNO<sub>3</sub> < CaS < Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na reação com carvão vegetal ou grafite. A distribuição dos produtos da reação catalisada e da não-catalisada não diferem, dentro do erro experimental, sugerindo que os mecanismos devem ser semelhantes.

ABSTRACT

The effect of the addition of nitrates or sulfides of sodium, potassium and calcium on the reduction of SO<sub>2</sub> on charcoal or high purity graphite was studied. The anion has little effect on the catalytic activity. The catalytic effect followed the order Na<sub>2</sub>S ~ NaNO<sub>3</sub> < K<sub>2</sub>S ~ KNO<sub>3</sub> < CaS < Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, for the reaction with charcoal and in graphite. The distribution of products of the catalyzed reaction and non-catalyzed reaction was the same, within the experimental error, suggesting the mechanisms are similar.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de diminuir um grande volume de dióxido de enxofre das unidades de dessulfurização requer uma grande demanda de agentes redutores efetivos, tais como: CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S [1,2]. Coques e outros tipos de carvões também têm sido usados como agentes redutores para SO<sub>2</sub> durante os últimos anos [3-5].

Embora os sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos sejam reconhecidamente bons ativadores da superfície carbonosa nas reações de oxidação por CO<sub>2</sub>, vapor d'água ou oxigênio, sua eficiência na redução de SO<sub>2</sub> não tem sido investigada sistematicamente.

Há um consenso geral que os sais adicionados à superfície de carbonos formam complexos que são os sítios catalíticos de oxidação de carvões, com os oxidantes CO<sub>2</sub>, vapor de água ou oxigênio [6,7].

Estudos recentes da redução de SO<sub>2</sub> sobre carvão vegetal ou carbono grafítico de alta pureza [8] revelaram que apesar da reatividade dessas fontes de carbono serem muito diferentes, os produtos de ambas são essencialmente CO<sub>2</sub> e S<sub>2</sub>, na proporção molar 2:1, de acordo com a eq. 1, e os demais produtos, CO, COS and CS<sub>2</sub> são formados em reações paralelas e/ou consecutivas [8].



Neste trabalho foi investigado o efeito catalítico de alguns sais na redução de SO<sub>2</sub> por carvão vegetal e grafite.

<sup>1</sup> Professor adjunto, Departamento de Engenharia Química, CTC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil

<sup>2</sup> Professor Titular, Departamento de Química, CFM, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A redução de  $\text{SO}_2$  por carvão vegetal ou grafite por  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{CaS}$  foi estudada em condições de reator diferencial, num sistema experimental descrito esquematicamente na Fig. 1. Os produtos da redução de  $\text{SO}_2$  ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CS}_2$ ) eram analisados periodicamente por cromatografia gasosa. A quantidade de enxofre formada e a conversão de carbono foram calculadas através de balanço de massa.

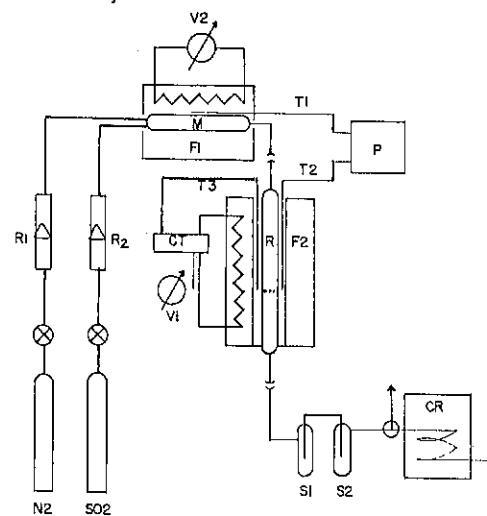


Figura 1 - Sistema de reação (C +  $\text{SO}_2$ );  $R_1$ ,  $R_2$ , Rotâmetros; M, misturador;  $V_1$ ,  $V_2$ , variômetro;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , termopares; P, pirômetro multicanal; R, reator;  $F_1$ ,  $F_2$ , fornos; CT, controle de temperatura;  $S_1$ ,  $S_2$ , condensadores de enxofre; CR, cromatógrafo.

O carvão vegetal foi usado na forma de partículas de 0,71 mm (área superficial, 204  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e o grafite na forma de partículas de diâmetro 0,51 mm (área superficial 12,7  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Os sais foram adicionados por impregnação, em quantidade que permitisse uma concentração de metal na superfície de aproximadamente  $1,2 \times 10^{-3}$  at-g metal/g de carvão vegetal ou grafite.

O conteúdo de enxofre dos sólidos foi determinado usando um determinador de enxofre LECO SC-132.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da reatividade do carbono, definida segundo a eq.2, são apresentados na Tabela I, onde se observa que nitratos e sulfetos apresentam aproximadamente o mesmo efeito.

$$R = \frac{1}{mc} \frac{dmc}{dt} \quad (2)$$

Estudos prévios sem adição de sal da reação do carvão vegetal com  $\text{SO}_2$  mostraram que a 900°C a velocidade de consumo de carbono é controlada por difusão gasosa enquanto que a 650°C o controle é cinético [8]. A reação de  $\text{SO}_2$  com grafite, por outro lado é muito mais lenta, e ainda a 1100°C há controle cinético [8].

TABELA I - Efeito de sais na reatividade relativa de carvão vegetal e grafite com  $\text{SO}_2$ .

SAL	Reatividade relativa ( $R_{\text{catalisada}}/R_{\text{não catalisada}}$ )		
	Carvão Vegetal 650°C <sup>a</sup>	900°C <sup>b</sup>	Grafite 900°C <sup>b</sup>
-	1.00	1.00	1.00
$\text{NaNO}_3$	1.25	0.93	2.14
$\text{Na}_2\text{S}$	1.22	0.71	2.01
$\text{KNO}_3$	1.44	0.97	1.72
$\text{K}_2\text{S}$	1.38	0.93	5.60
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.59	1.14	2.67
$\text{CaS}$	1.52	1.15	3.63

a) Condições de reação: fluxo, 30 ml/min; massa, 5,0g;  $p^\circ \text{SO}_2$ , 1 atm; concentração de sal,  $1,2 \times 10^{-3}$  at-g/g; b) Condições de reação: fluxo, 18 ml/min;  $p^\circ \text{SO}_2$ , 0,5 atm; concentração de sal,  $1,2 \times 10^{-3}$  at-g/g; massa, 6,0g

A presença de sais sobre carvão vegetal aumentou a reatividade com  $\text{SO}_2$ , a 650°C na seguinte ordem: sem sal <  $\text{Na}_2\text{S}$  <  $\text{NaNO}_3$  <  $\text{K}_2\text{S}$  <  $\text{KNO}_3$  <  $\text{CaS}$  <  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , com uma distribuição de produtos semelhante àquela observada na ausência de sal (Tabela II). Esta ordem de atividade catalítica concorda com os resultados de diversos autores [6,7], nas reações de gaseificação de diversos tipos de carvões. Há um consenso geral que os sais adicionados à superfície de carbono forma complexos que são os sítios ativos catalíticos das reações de oxidação da superfície carbonosa por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou vapor de água. A interação entre o catalisador e o substrato gera sítios cataliticamente ativos cuja concentração depende da quantidade de material catalítico na superfície, além da migração para o interior da partícula que impede que este seja perdido por evaporação. Então, quanto maior a dispersão e estabilidade do catalisador na superfície, maior será a atividade catalítica. A dispersão dos sais adicionados na superfície por impregnação depende entretanto, da solubilidade do sal e será mais homogênea se o sal estiver no estado fundido durante a reação.

TABELA II - Distribuição de produtos para a reação carvão vegetal- $\text{SO}_2$  catalisada por diversos sais.<sup>a</sup>

SAL	FRAÇÃO MOLAR, %					
	CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	COS	$\text{CS}_2$	$\text{S}_2$
-	2.9	62.6	-	3.4	0.7	30.5
$\text{Na}_2\text{S}$	1.4	65.0	-	1.0	-	32.6
$\text{NaNO}_3$	1.6	64.2	-	2.4	-	31.9
$\text{K}_2\text{S}$	2.6	63.1	0.2	2.6	-	31.4
$\text{KNO}_3$	1.3	64.5	-	1.9	-	32.1
$\text{CaS}$	3.5	62.8	-	2.1	-	31.7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4.0	62.4	-	2.0	-	31.7

a) Condições de reação: fluxo, 30 ml/min; massa, 5,0g;  $p^\circ \text{SO}_2$ , 1 atm; temperatura, 650°C; concentração de sal,  $1,2 \times 10^{-3}$  at-g/g carvão vegetal; fração molar média, excetuando  $\text{SO}_2$ , calculada entre 5 and 20% de conversão de carbono.

A presença de sais sobre grafite aumentou a reatividade com  $\text{SO}_2$  em semelhante ordem em relação à reação carvão vegetal- $\text{SO}_2$  (Tabela I), porém sulfeto de potássio se destacou em relação aos demais: sem sal <  $\text{KNO}_3$  <  $\text{Na}_2\text{S}$  <  $\text{NaNO}_3$  <  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  <  $\text{CaS}$  <  $\text{K}_2\text{S}$ . Entretanto a distribuição de produtos é também semelhante àquela observada na ausência de sais (Tabela III). Desses sais,  $\text{K}_2\text{S}$  é o mais solúvel e funde à temperatura inferior àquela em que os ensaios foram realizados, o que garantiria alta dispersão da espécie cataliticamente ativa e portanto alta atividade.

O tipo de ânion não mostrou ser um fator importante na determinação da atividade catalítica, nem tampouco na distribuição dos produtos. Estudos realizados a diferentes condições de reação do sistema C-SO<sub>2</sub> [8], revelaram que tanto nas reações catalisadas quanto nas não catalisadas, os produtos primários são CO<sub>2</sub> e S<sub>2</sub>, na proporção molar 2:1. Os demais produtos (CO, COS e CS<sub>2</sub>) devem ser formados em reações paralelas e/ou consecutivas [9]. Estes resultados concordam com os resultados obtidos com coques e coques desmineralizados [9]. A reatividade do coque de Santa Catarina com SO<sub>2</sub> diminui com a remoção da matéria mineral como consequência da compensação da diminuição do fator de frequência e da energia de ativação, sugerindo que a maior reatividade do coque com maior conteúdo de cinzas deve-se à maior concentração de sítios relacionados com os metais presentes nas cinzas.

TABELA III - Distribuição de produtos para a reação grafite-SO<sub>2</sub> catalisada por diversos sais.<sup>a</sup>

SAL	FRAÇÃO MOLAR, %					
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>
-	nd	66.7	0.6	0.3	nd	31.5
NaNO <sub>3</sub>	nd	66.4	0.4	0.2	nd	33.0
Na <sub>2</sub> S	nd	67.1	0.6	0.4	nd	31.8
KNO <sub>3</sub>	nd	69.1	0.3	0.3	nd	30.3
K <sub>2</sub> S	1.2	64.5	1.7	1.2	0.2	31.3
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	nd	66.4	0.5	0.2	nd	32.9
CaS	nd	66.2	0.1	0.1	nd	33.6

a) Condições de reação: fluxo, 18 ml/min; massa, 6.0g; p<sup>o</sup>SO<sub>2</sub>, 0.5 atm; temperatura, 900°C; concentração de sal, 1.2x10<sup>-3</sup> at-g/g grafite; fração molar média, excetuando SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, calculada no período estacionário.

O conteúdo de enxofre no sólido determinado antes e após a reação com SO<sub>2</sub> aumentou quando K<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S ou CaS estavam presentes na superfície do carvão vegetal (Tabela IV). Considerando dados termodinâmicos e outros da literatura [10,11], a formação de CaS a partir de CaO(s) e gases contendo enxofre é possível na presença de carvão. O sulfeto de cálcio formado poderia ser novamente oxidado em contato com gases oxidantes como O<sub>2</sub>, O(g) e CO<sub>2</sub> [10,11].

TABELA IV - Conteúdo de enxofre e razão molar metal:enxofre antes e após a reação de SO<sub>2</sub> com carvão vegetal.

SAL	Antes		Depois			
			A 650°C <sup>a</sup>		A 900°C <sup>b</sup>	
	% S	M:S	% S	M:S	% S	M:S
sem	0.7	-	0.8	-	1.2	-
Na <sub>2</sub> S	1.9	1:0.5	15.1	1:4.1	6.2	1:1.7
K <sub>2</sub> S	1.9	1:0.5	12.7	1:3.8	7.1	1:2.0
CaS	3.8	1:1.0	16.2	1:5.0	8.9	1:2.5

a) Condições de reação: fluxo, 30 ml/min; p<sup>o</sup>SO<sub>2</sub>, 1 atm; massa, 5.0g; concentração de sal, 1.2x10<sup>-3</sup> at-g de metal/g de carvão vegetal; b) fluxo, 18 ml/min; massa, 6.0g; p<sup>o</sup>SO<sub>2</sub>, 0.5 atm; concentração de sal 1.2x10<sup>-3</sup> at-g de metal/g de carvão vegetal.

Assim, o papel do catalisador na reação C-SO<sub>2</sub> poderia ser análogo ao proposto na literatura [6,7] para outras reações de oxidação do carbono, nos quais os sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos são catalisadores efetivos.

#### 4. REFERÊNCIAS

- BIENSTOCK, D.; BRUNN, L.W.; MURPHY, E.M.; BENSON, H.E.; Bureau of Mines Information Circular N° 7836 (1958).
- MURTHY, K.S.et al., *J. Air Pol. Control Assoc.*, 26(9), 851 (1976).
- PANAGIOTIDIS, T.; *Sci. & Techn.*, 41(6), 239 (1988).
- RATCLIFFE, C.T. & PAP, G.; *Fuel*, 59(4), 237 (1980).
- BLACKWOOD, J.D. & McCARTHY, D.J.; *Aust. J. Chem.*; 26, 723 (1973).
- WOOD, B.J.; SANCIER, K.M.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26(2), 233 (1984).
- WEN, W.Y.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 22, 1 (1980).
- MOREIRA, R.F.P.M., Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre; Tese de Doutorado, UFSC, 1994.
- MOREIRA, R.F.P.M.; HUMERES, E.; *Anais do 7o Seminário Brasileiro de Catálise*, 1993.
- OTTO, K. et al.; *Fuel*, 58(8), 565 (1979).
- TORRES-ORDONEZ, R.J.et al., *Fuel*, 72(5), 633 (1993).

OBTENÇÃO DE ALCANOS A PARTIR DA  
DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

.Nídia Maria Ribeiro Pastura<sup>1</sup>  
 .Severina Jardeleia de Amorim Silva<sup>2</sup>  
 .Turíbio Gomes Soares Neto<sup>3</sup>  
 .Cristina Marques Malavolta Sachett<sup>4</sup>  
 .Wilma de Araújo Gonzalez<sup>5</sup>

RESUMO

O ácido oleico foi transformado em hidrocarbonetos saturados por catalisadores de  $H_3PO_4/SiO_2$  com diferentes porcentagens de  $H_3PO_4$ , em reator de leito fixo e fluxo contínuo, utilizando nitrogênio como gás de arraste, a 623K. Os catalisadores foram caracterizados por medida de acidez, pelo método dos indicadores coloridos e pela medida da superfície específica, pelo método B.E.T. e porosidade. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que a eficiência do catalisador para a reação de transformação deste ácido graxo é dependente não só da acidez total, mas também da porosidade do material.

ABSTRACT

The oleic acid was transformed into saturated hydrocarbons by  $H_3PO_4/SiO_2$  catalysts with different percentages of  $H_3PO_4$  in a fixed bed continuous flow reactor, using nitrogen as carrier gas, at 623K. The catalysts were characterized for acidity measurements, by coloured indicator method, for specific surface measurement by BET method and porosity. The results of catalytic tests showed that the catalyst efficiency for the transformation of this fat acid is not only dependent on the total acidity, but also on the material porosity.

1. INTRODUÇÃO

Ensaio sobre a utilização de óleos vegetais como substitutos de combustíveis, do tipo gasolina e diesel, vêm sendo realizados desde a crise energética mundial dos anos 70. Estes compostos seriam fontes renováveis de energia de grande viabilidade técnica, com aproveitamento total de seus subprodutos. Experimentos anteriores sobre a obtenção de hidrocarbonetos pelo craqueamento térmico e/ou catalítico de óleos vegetais evidenciaram que uma etapa importante nesta transformação é a descarboxilação dos ácidos graxos formados pela degradação inicial do triglicerídeo<sup>(1-7)</sup>.

<sup>1</sup> Mestre em Ciências, Professora Adjunta, IME e UERJ.

<sup>2</sup> Aluna de Graduação UERJ, estagiária em tempo parcial, IME.

<sup>3</sup> Mestre em Ciências, Pesquisador, INPE.

<sup>4</sup> Mestre em Ciências, Pesquisadora, IME.

<sup>5</sup> Doutora em Ciências, Professora Adjunta, IME.

Para melhor compreender esta transformação, foram realizados testes com ácidos graxos puros<sup>(8)</sup>. Este trabalho mostra os resultados do estudo sobre a descarboxilação do ácido oleico sobre catalisadores de ácido fosfórico, em diferentes porcentagens, suportado em sílica.

2. EXPERIMENTAL2.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores de ácido fosfórico foram preparados por impregnação do suporte, sílica Davisil-62, com solução de  $H_3PO_4$ , pelo método do ponto úmido, de modo que as concentrações fossem de 4,9; 7,8; 12,2 e 24,5 por cento em peso; estes foram secos à temperatura de 393K, durante 16 horas e caracterizados quanto à acidez total pelo método dos indicadores coloridos, utilizando como indicador o p-dimetilaminoazobenzeno, e quanto à superfície específica e porosidade pela adsorção-desorção de  $N_2$ , utilizando o porosímetro CG 2000.

2.2. Teste Catalítico

As reações de transformação do ácido oleico foram realizadas em um reator de leito fixo e fluxo contínuo, conforme a figura 1. O catalisador foi colocado no tubo reator, de vidro pirex, misturado com pérolas de vidro, de modo a formar um leito de 5,0 cm de altura. Acima deste leito, foram colocadas pérolas de vidro para formar uma zona de pré-aquecimento com 21,0 cm de altura. O reator foi alimentado por meio de uma bomba injetora Alfa-Laval tipo NP 31, com uma vazão de 20,5 g/h. Os produtos líquidos foram obtidos por condensação, na saída do reator, à temperatura de 293K, e recolhidos em balão, a cada 30 minutos, para posterior análise.

As reações foram realizadas sob fluxo de 1,26 l/h de nitrogênio comum, utilizando-se 5,0 g de catalisador para 20,5 g de ácido oleico.

2.3. Análise dos Produtos

As duas frações de produtos líquidos foram analisadas quanto à medida do teor de ácidos livres e de hidrocarbonetos saturados. A medida de acidez (Ma) consistiu em medir o número de milimoles de ácido livre no produto, através do procedimento geral descrito nas normas da IUPAC<sup>(9,10)</sup>.

A medida de hidrocarbonetos saturados consistiu em adicionar, à uma alíquota de volume conhecido do produto líquido, ácido sulfúrico concentrado suficiente para reagir com os hidrocarbonetos insaturados e com os produtos oxigenados; em seguida, o volume de alcanos foi medido, calculan

do-se, então, a porcentagem em volume de alcanos. Esta fração, depois de separada do restante da solução, foi neutralizada com solução concentrada de NaOH. Estas amostras foram analisadas por cromatografia gasosa de ionização de chama, em coluna capilar RSL 150 de 50m, com 0,25mm de diâmetro, em aparelho da Instrumentação Científica CG Ltda, modelo 3537D.

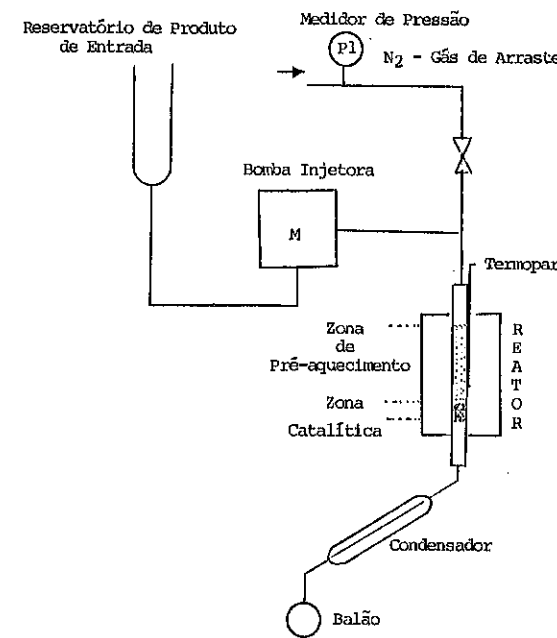


Figura 1 - Reator de Leito Fixo e Fluxo Contínuo

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterização dos Catalisadores

A tabela 1 mostra os resultados da caracterização quanto à textura e à acidez de  $H_3PO_4/SiO_2$ .

Tabela 1: Resultados das Caracterizações dos Catalisadores

Catalisador	Raio Médio Å	$S_{BET}$ $m^2/g$	$\bar{V}_p$ $cm^3/g$	Acidez Total mmol/g
$SiO_2$	74,23	274,4	0,063	0,03
$H_3PO_4 - 4,9\%p$	63,87	285,6	0,066	0,76
$H_3PO_4 - 7,8\%p$	64,52	274,9	0,060	1,08
$H_3PO_4 - 12,2\%p$	78,22	219,9	0,058	1,11
$H_3PO_4 - 24,5\%p$	62,16	202,0	0,068	2,23

Observa-se que o aumento da concentração de ácido fosfórico causou um decréscimo da superfície específica.

A comparação das curvas de distribuição de poros, apresentadas na figura 2, mostrou que o aumento da concentração de ácido fosfórico bloqueou os poros de raio igual a 60,0 e 120,0 Å, quando se compara o catalisador  $H_3PO_4 - 4,9\%p$  com o suporte. Além disso, verificou-se que ocorre o bloqueio parcial dos poros de raios 85,0 Å e 100,0 Å para todos os catalisadores. O catalisador  $H_3PO_4 - 12,2\%p$  apresentou um comportamento diferente dos demais, pois mostrou o aparecimento de mesoporo de 140,0 Å.

A influência da concentração do  $H_3PO_4$  na textura e na acidez do catalisador foi melhor evidenciada na figura 3. Há indicação que os íons  $PO_4^{3-}$  possam estar condensados na superfície da sílica e/ou ainda estar ligados à sílica formando silicofosfato. Este último pode ser responsável pelo aumento do raio de poro do sólido  $H_3PO_4 - 12,2\%p$ . Além disso, a presença destes compostos seriam responsáveis pelo decréscimo da superfície específica. Verifica-se, ainda, na tabela 1, que o aumento do teor de ácido fosfórico levou ao aumento da acidez total do sólido.

#### 3.2. Teste Catalítico

Inicialmente foi realizada a reação de transformação do ácido oleico, sobre 5,0 g da  $SiO_2$  suporte, como ensaio em branco. Os testes catalíticos foram realizados visando verificar a influência da concentração do ácido fosfórico na transformação do ácido oleico. Foram realizados pelo menos dois ensaios para cada catalisador avaliado. A tabela 2 resume os resultados médios obtidos.

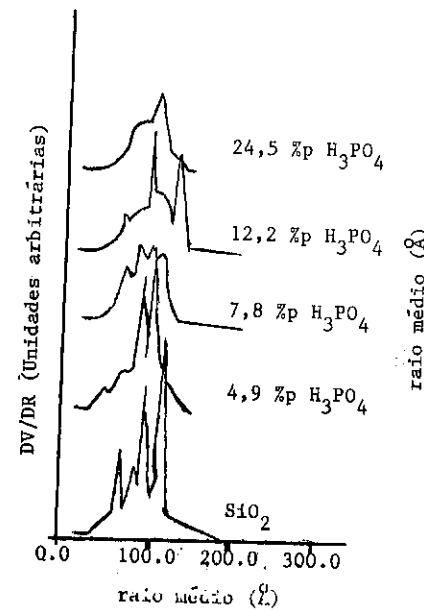


Figura 2: Curvas de distribuição de poros.

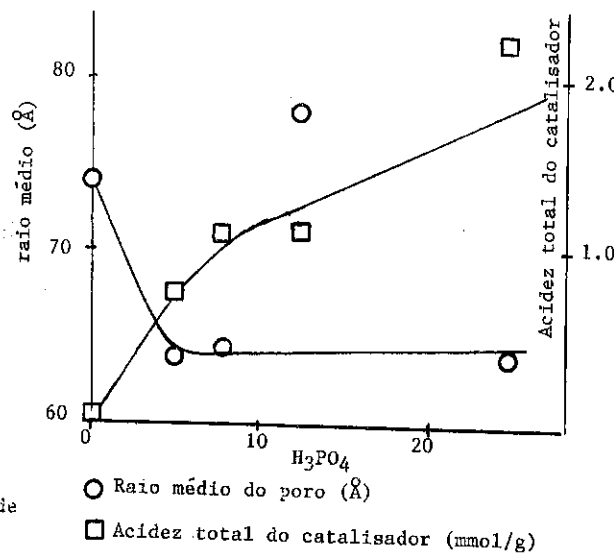


Figura 3: Influência da concentração de  $H_3PO_4$  no raio médio e na acidez total do catalisador.

Tabela 2: Resultados do Teste Catalítico

Catalisador	Fração	%p PL	Ma	%v HCs	$\frac{\%p C_{19}H_{40}}{\%p C_{17}H_{36}}$
SiO <sub>2</sub>	1	79,9	3,60	-	-
	2	79,5	3,60	-	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 4,9%p	1	78,7	1,67	64,7	1,05
	2	83,1	1,71	70,7	0,66
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 7,8%p	1	70,1	0,06	80,9	1,03
	2	75,1	0,10	72,2	0,68
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 12,2%p	1	79,3	0,07	72,8	3,82
	2	84,2	0,07	83,0	1,92
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 24,5%p	1	72,2	0,06	72,3	3,49
	2	83,7	0,19	80,9	1,18

%p PL → porcentagem em peso de produto líquido.  
 Ma → número de milimoles de ácido presente no produto.  
 %v HCs → porcentagem em volume de hidrocarbonetos saturados.

A análise destes resultados mostra que os rendimentos em produto líquido são semelhantes para todos os testes, exceto para o catalisador de 7,8%p, que apresentou menor valor; em todos os casos, o valor do %p PL da segunda fração foi superior ao da primeira.

Quanto aos valores de Ma, que indicam a quantidade de ácido não descarboxilado, o catalisador com 12,2%p foi o que apresentou melhor resultado por ter um baixo valor para as duas frações, com alto rendimento em produto líquido.

A porcentagem de hidrocarbonetos saturados foi maior para a segunda fração do que para a primeira em todos os casos, exceto para o catalisador de 7,8%p.

Através das análises cromatográficas das amostras, observou-se que os alcanos obtidos têm de 7 a 19 átomos de carbono e que, em todos os casos, o alcano C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> foi o de maior rendimento. A razão entre as concentrações deste alcano e o C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>, resultante da descarboxilação do ácido oleico, indicou que as reações de reforma ocorrem preferencialmente em relação às reações de descarboxilação, principalmente para o catalisador de 12,2%p, que mostra para a primeira fração um valor de 3,82. Observa-se, ainda, que estas razões diminuem acentuadamente para a segunda fração, mostrando que, na desativação, o catalisador é menos seletivo para a reforma.

Esperava-se, ainda, que houvesse uma correlação linear da acidez total dos sólidos com os resultados dos testes catalíticos. No entanto, observou-se que esta reação ocorreu preferencialmente com o catalisador H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 12,2%p. Este resultado sugere que o tamanho do poro é um fator importante para que a reforma ocorra, associado à acidez do catalisador.

#### 4. CONCLUSÃO

A correlação entre as propriedades texturais e a acidez total dos catalisadores com os resultados da reação de transformação do ácido oleico indica que esta reação depende não só da acidez total, mas também da porosidade. Deste modo, conclui-se que o catalisador mais efetivo para a produção de hidrocarbonetos saturados foi o de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 12,2%p, que possui meiosporos de 140,0 Å e acidez total de 1,11 mmol/g.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. CHANG, C.C. & WAN, S.W., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1543 (1947).
2. OTAKE, M. & ONODA, T., *Journal of Catalysis*, **38**, 494 (1975).
3. ANJOS, J.R.S., GONZALEZ, W.A., LAM, Y.L. & FRETU, R., *Applied Catalysis*, **5**, 299 (1983).
4. NUNES, P.P., Hydrocraquege de L'Huile de Soja sur des Catalyseurs au Rhodium et au Ruthenium Supportés, These de Docteur Ingenieur, L'Université Paris 6 (1984).
5. PASTURA, N.M.R., Degradação de Óleo Vegetal por Catalisadores de Níquel-Molibdênio, Tese de Mestrado, IME (1982).
6. FERNANDES, M.A.G., Acidez de Catalisador Sólido e Craqueamento de Óleo Vegetal, Tese de Mestrado, IME (1983).
7. PASTURA, N.M.R., FERNANDES, M.A.G., TIMM, P. & NUNES, P.P., *Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, Canela, RS, 508 (1987).
8. NUNES, P.P. & HORTA Jr, C.L., *Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise*, Guarujá, SP, 208 (1989).
9. International Union of Pure and Applied Chemistry - Applied Chemistry Division - Commission on Oils, Fats and Derivates - Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates - 6ª ed, part 1 (Section I and II) - Pergamon Oxford (1972).
10. PASTURA, N.M.R., SILVA, S.J.A., SACHETT, C.M.M., GONZALEZ, W.A. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, São Paulo, SP, 504 (1994).

## - AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a MARA DE SOUZA FERREIRA - Química do IME, pelas análises cromatográficas dos produtos de transformação do ácido oleico.

## 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

## INCORPORAÇÃO DE FÓSFORO EM ARGILAS PILARIZADAS

- Síbele B. C. Pergher<sup>1</sup>
- Marisol Grande Casas<sup>2</sup>
- Vicente Fornés<sup>3</sup>
- Avelino Corma<sup>4</sup>

## RESUMO

A incorporação de fósforo (0,5 a 4% em peso) em uma argila montmorillonita pilarizada com polihidroxilações de Al foi efetuada utilizando soluções de  $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$ , sendo os tratamentos realizados por adição na solução pilarizante ou por impregnação no material já pilarizado. Os tratamentos por impregnação provocam a destruição dos materiais para %P mais altos. Os tratamentos por adição à solução pilarizante se mostraram dependentes do pH do meio. Em pH mais baixos ( $H_3PO_4$ ), os materiais obtidos com %P maiores (>1,0) se apresentaram destruído ou parcialmente pilarizados. Em pH mais altos ( $NH_4H_2PO_4$ ) resultaram materiais pilarizados mesmo para %P elevadas. Os materiais com 0,5%P apresentaram cataliticamente ativos e mais estáveis termicamente que as argilas pilarizadas originais.

## ABSTRACT

The P incorporation (0,5 to 4%wt) in a Montmorillonite clay pillared with aluminium polyhydroxylation was obtained using either  $H_3PO_4$  or  $NH_4H_2PO_4$  solutions by either adding it in the pillaring solution or impregnation the pillared material. The impregnation treatment causes a structural breakdown at a high %P. The treatment by adding the P in the pillaring solution was shown to be pH dependent. The samples treated at lower pH ( $H_3PO_4$ ), and with %P > 1,0 were collapsed or partially pillared. On the other hand, at higher pH treatments the samples presented pillared even at highest %P. The samples with 0,5%P was shown to be active and more thermally stable than the original pillared clays.

## 1. INTRODUÇÃO

Argilas são aluminossilicatos de estrutura lamelar que apresentam entre suas lamelas cátions passíveis de troca e são capazes de expandir quando expostas a vapores e líquidos. As argilas pilarizadas são sintetizadas por troca iônica dos cátions naturais da argila, como  $Ca^{+2}$  e  $Na^+$ , por cátions maiores, como por exemplo polihidroxilações de Al, Zr, Ti e outros. O material resultante, depois da calcinação, contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo separadas as camadas e expondo as superfícies internas das argilas.(1,2,3)

As montmorillonitas pilarizada com Al são as argilas pilarizadas que apresentam maior interesse do ponto de vista catalítico devido a possibilidade de controle do tamanho de poros (4,5). No entanto, a acidez de Brønsted

<sup>1</sup> Eng. Química; MSc; Estudante de Doutorado, ITQ - CSIC; Bolsista do CNPq, Brasil

<sup>2</sup> Titulado Técnico Especializado, CSIC, Espanha

<sup>3</sup> Prof. de Investigación, CSIC, Espanha

<sup>4</sup> Prof. de Investigación, Director del ITQ, CSIC, Espanha

que estas possuem é fraca na maioria dos casos. Outra desvantagem das argilas pilarizadas em relação aos catalisadores convencionais é a sua baixa estabilidade térmica. Por isto, vários estudos têm sido realizados visando incrementar essas duas propriedades nas argilas pilarizadas.(6,7,8)

Se sabe que tratamentos de argilas com ácidos inorgânicos resultaram num aumento de acidez e área superficial específica. Por outro lado, a fosfatação de zeólitas têm resultado em catalisadores fortemente ácidos e estáveis termicamente. Tratamentos com  $H_3PO_3$  e  $H_3PO_4$  em argilas pilarizadas tem um efeito significativo na estabilidade térmica, área específica, acidez e propriedades catalíticas (9)

O objetivo deste trabalho foi incorporar P em argilas pilarizadas utilizando soluções de  $H_3PO_4$  e  $NH_4H_2PO_4$  com a finalidade de modificar sua acidez e sua estabilidade térmica.

## 2. EXPERIMENTAL

A incorporação de fósforo nas argilas pilarizadas foi efetuada utilizando soluções de  $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$ , sendo os tratamentos realizados por adição na solução pilarizante ou por impregnação no material pilarizado. As quantidades de fósforo incorporadas foram 0,5; 1; 2 e 4% em peso.

### 2.1 PREPARAÇÃO DA ARGILA PILARIZADA

A argila utilizada foi uma montmorillonita da região de São Mateus do Sul - PR, fornecida pela PETROSIX, sem tratamentos adicionais(3).

A preparação de argilas pilarizadas consiste basicamente em três etapas: (i) preparação da solução pilarizante; (ii) tratamento da argila com esta solução; e (iii) calcinação do material obtido. O agente pilarizante utilizado foi uma solução de oligômeros de alumínio preparada pela adição lenta de NaOH (0,2M) em  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (0,2M) sob agitação, numa razão molar de OH/Al=2,0 e envelhecida por 6 dias a temperatura ambiente. A argila foi tratada com a solução pilarizante preparada, em quantidade equivalente a razão Al/Mont de 20 meq de Al/g de argila seca, por 2 horas a temperatura ambiente, sob agitação. O material resultante depois de filtrado, lavado e seco a 80°C, foi calcinado da seguinte forma: 0,5h em 150°C e 2,5h em 450°C.

### 2.2 ADIÇÃO NA SOLUÇÃO PILARIZANTE

Na solução hidroxialumínica preparada e envelhecida por 6 dias (etapa(i)), adiciona-se a solução de fósforo ( $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$ ) e deixa-se sob agitação por 2 horas. Após este período adiciona-se a argila natural e segue-se o procedimento descrito acima (etapas (ii) e (iii)). A quantidade de solução de P adicionada, é tal que se obtenha uma relação P/argila de 0,5 a 4% (em peso).

### 2.3 IMPREGNAÇÃO

Na argila pilarizada e calcinada a 450°C adiciona-se uma solução de P ( $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$ ) numa razão Líquido/sólido =10 e porcentagem em peso de P/argila de 0,5 a 4%. Deixa-se em refluxo a 80°C durante 2 horas, depois seca-se em rotavapor e calcina-se novamente a 450°C.

## 2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais assim obtidos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Análise química por absorção atômica, Difração de raios X, Adsorção de  $N_2$  (ASAP2000) e Espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 ANÁLISE QUÍMICA

Na análise química tanto para as argilas pilarizadas originais como as tratadas, foram obtidos valores muito próximos independente do método utilizado ou da quantidade de fósforo incorporada (não se realizou análises de fósforo). A Tabela 1 mostra os valores obtidos (em %peso):

Tabela 1: Resultados de análise química

$Al_2O_3$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$
25,8	<0,1	3,5	4,5	3,1	<0,1

### 3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os materiais obtidos apresentam um pico (001) a aproximadamente  $4,8^\circ$  ( $2\theta$ ), que indica que estes possuem um espaçamento basal de  $\sim 18\text{Å}$ . A diminuição da intensidade deste pico é uma indicação do colapso da estrutura das argilas pilarizadas.

A Figura 1 representa as intensidades do pico 001 obtidas para as diferentes amostras em função dos teores de fósforo incorporados e a metodologia utilizada. Se observa uma grande redução de intensidade deste pico com o aumento do teor P incorporado. *depende método!*

Intensidades de pico menor ou igual a 400 são indícios que os materiais estão destruído ou parcialmente pilarizados. A maioria das amostras, excetuando-se as tratadas com a solução  $NH_4H_2PO_4$  adicionada na solução pilarizante, estão pilarizadas para %P<1,0 e estão destruídas ou parcialmente pilarizadas para %P>1,0. No caso das tratadas com a solução de  $NH_4H_2PO_4$ , se observa que para %P elevadas o material se encontra pilarizado.

A Figura 2 ilustra as intensidades do pico 001 para materiais preparados com a solução  $H_3PO_4$  calcinados a 500, 600 e 700°C na presença ou não de vapor de  $H_2O$ . Se observa que com o aumento da temperatura ocorre destruição da estrutura. Comparando, após a calcinação a vapor, as amostras incorporadas com P incorporados com uma argila pilarizada normal, parece que esta última possui menores intensidades do pico 001, que indicaria que a incorporação de P aumenta a estabilidade térmica.

### 3.3. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE $N_2$

As isotermas de adsorção de  $N_2$  obtidas para todas as amostras foram do tipo IV (10), indicativo de que os materiais apresentam mesoporos (além dos microporos).

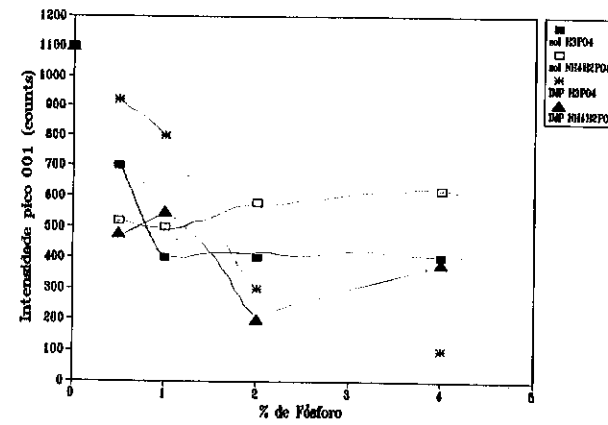


Figura 1: Intensidades do pico 001 em função do teor de P incorporado e metodologia empregada.

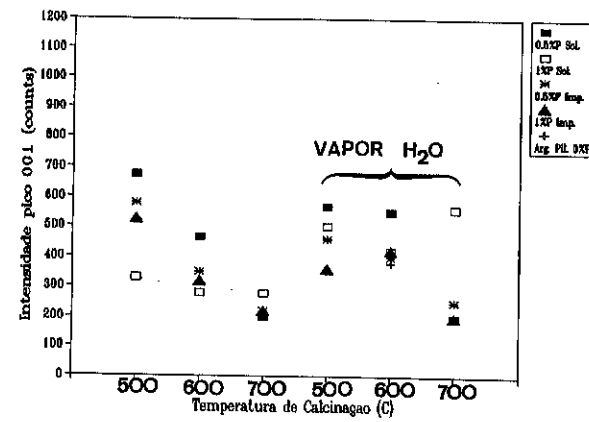


Figura 2: Intensidades do pico 001 em função de temperatura de calcinação para amostras preparadas com a solução  $H_3PO_4$ .

A Figura 3 ilustra as áreas superficiais BET calculadas para diferentes amostras em função do teor de P incorporado e a metodologia utilizada. Se observa grande perda de área com o aumento do %P incorporado, excetuando-se no caso das amostras tratadas com a solução  $NH_4H_2PO_4$  onde esta perda de área não é tão drástica para teores elevados de P. Estes resultados confirmam o observado na análise por DRX.

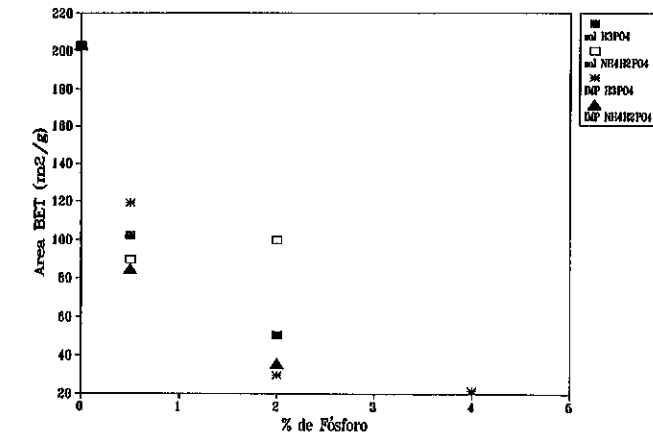


Figura 3: Áreas superficiais BET em função do teor de P e metodologia utilizada.

As Tabelas 2 e 3 mostram as áreas e volumes calculados a partir dos dados de adsorção. Se observa que nas amostras obtidas pela adição da solução de P na solução pilarizante apresentam perda de área (com o aumento do %P) devido a perda de microporosidade. Não se observam perdas significantes de meso e macroporosidade. Nas amostras impregnadas, se observa que a perda de área BET é devido em grande parte a perda de microporosidade e área externa (meso e macroporosidade), o que indica bloqueamento de mesoporos (além dos microporos).

Tabela 2: Áreas superficiais específicas

	Solução	% P	$A_{BET}(m^2/g)$	$A_{micro}(m^2/g)$	$A_{EXT}(m^2/g)$
Adição na Solução	$H_3PO_4$	0,50	102	89	13
		2,00	50	38	12
Pilarizante	$NH_4H_2PO_4$	0,50	90	77	13
		2,00	100	87	12
Impregnação	$H_3PO_4$	0,50	119	98	21
		2,00	29	22	8
	$NH_4H_2PO_4$	4,00	22	14	7
		2,00	36	31	4



Tabela 3: Volumes específicos

	Solução	% P	V <sub>micro</sub> (cc/g)	V <sub>meso</sub> (cc/g)	V <sub>Total</sub> (cc/g)
Adição na Solução	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,50	0,0445	0,0411	0,0891
		2,00	0,0188	0,0386	0,0610
Pilarizante	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,50	0,0074	0,0420	0,0857
		2,00	0,0129	0,0415	0,0903
Impregnação	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,50	0,0520	0,0460	0,1010
		2,00	0,0103	0,0403	0,1390
	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4,00	0,0070	0,0352	0,0494
		0,50	0,0354	0,0427	0,0841
		2,00	0,0155	0,0239	0,0468

Nos tratamentos da solução pilarizante com as soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em concentrações mais elevadas (%P mais altos), se obtém uma maior concentração de H<sup>+</sup> (pH mais baixo) que podem competir na troca catiônica, afetar a distribuição dos polícatões de Al e causar a decomposição do íon de Keggin. O H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pode reagir com os pilares e em condições de calcinação formar AlPO<sub>4</sub> que pode bloquear os microporos (9).

Estes efeitos podem explicar a perda drástica de área superficial e a redução da intensidade do pico 001 (destruição dos pilares) para teores mais altos de P.

No caso de tratamentos da solução pilarizante com NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, por apresentar pH mais alto, estes efeitos não ocorrem e, assim, este tratamento origina amostras pilarizadas com teores de P mais elevados.

Nos processos de impregnação independente da solução de P utilizada, se observa claramente que para concentrações de P elevadas, o material colapsa. Isto pode ser devido ao ataque ácido aos pilares (formando AlPO<sub>4</sub>) e a estrutura da argila.

### 3.4. ACIDEZ

No espectro de IR após adsorção de piridina das amostras de calcinadas a 450°C, se observa bandas a 1622 e 1454 cm<sup>-1</sup> (acidez de Lewis) e a 1548 e 1639 cm<sup>-1</sup> (acidez de Brønsted). Após a dessorção de piridina a 250°C não se observa as bandas correspondentes a acidez de Brønsted, indicando serem estes sítios fracos.

Nas amostras com P incorporado as intensidades destas bandas diminuem com o aumento do % de P incorporado como ilustra a Figura 4. Esta diminuição está fortemente relacionada com a perda de área e o acesso das moléculas de piridina.

### 3.5. TESTE CATALÍTICO

Os estudos de atividade e seletividade das amostras preparadas foram realizados numa unidade MAT (microactivity test) segundo norma ASTM-D 3097-80, completamente automatizada e controlada por computador.

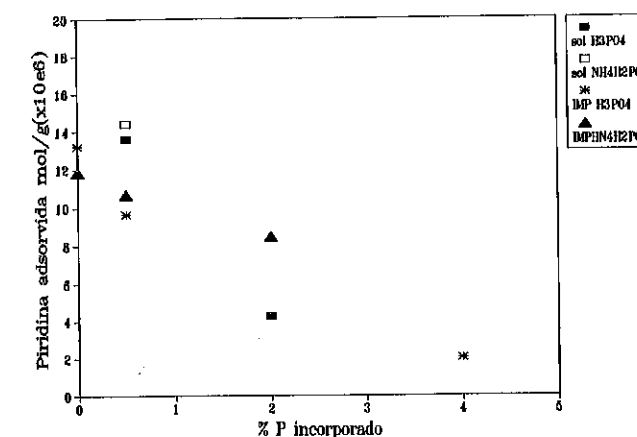


Figura 4: Quantidade de piridina adsorvida nos sítios de Lewis e Brønsted (calculada segundo C.A. Emeis (11)) em função do teor de P.

A Tabela 4 mostra os resultados do teste do craqueamento catalítico de gasoleo realizados a 500°C. Ao comparar a amostra pilarizada original com as tratadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (adição na solução pilarizante), se observa uma ligeira diminuição da atividade catalítica na amostra com teor de 0,5% de P, apesar de que a diminuição de área superficial é de 50%, é possível que as espécies AlPO<sub>4</sub>, apesar de estarem bloqueando os canais para o N<sub>2</sub> (área BET) sejam ativas para o craqueamento do gasoleo. Se observa uma brusca diminuição na de 1% de P, o qual está diretamente relacionado com a diminuição de área superficial, que pode ser devido a formação de algum tipo de AlPO<sub>4</sub> que bloqueia os canais e não permite o acesso das moléculas de gasoleo ou a uma destruição parcial da estrutura devido ao ataque ácido.

Com respeito ao rendimento aos diferentes produtos de reação, se observa um aumento na produção de gases, uma ligeira diminuição de gasolina e a mesma quantidade de coque produzida para o tratamento com 0,5% de P. Na amostra com 1% de P aumenta a produção de gases e coque e diminui a quantidade de gasolina.

Tabela 4: Atividade e Seletividade para o craqueamento catalítico de um gasoleo de vácuo. Tratamento de adição na solução pilarizante com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%peso).

	Conversão* CAT/OIL=3g/g	Gases +	Gasolina+	Coque+
Argila Pilarizada	59	6,8	34	6,5
0,5%P	55	10	32	6,5
1%P	42	13	27	12

\* Conversão definida como a soma de Gases + Gasolina + Diesel + Coque

+ Rendimento aos diferentes produtos de reação calculados para uma conversão de 60%

#### 4. CONCLUSÕES

A incorporação de fósforo em argilas pilarizadas influencia sua estabilidade térmica, área superficial, acidez e atividade catalítica.

A incorporação de fósforo por impregnação, independente da solução de P, provoca a destruição dos materiais para %P mais altos, devido supostamente ao ataque ácido aos pilares (formando  $AlPO_4$ ) e a estrutura da argila.

A incorporação de fósforo por adição à solução pilarizante mostrou-se dependente do tipo de solução adicionada. Nos tratamentos com  $H_3PO_4$  se observa que para  $\%P > 1,0$ , ocorre a destruição total ou parcial dos materiais pilarizados. Isto provavelmente se deve ao baixo pH resultante, pois os íons  $H^+$  poderiam competir na troca iônica, afetar a distribuição e decomposição dos polihidroxicações de Al. Além disso, também poderia ocorrer formação de  $AlPO_4$ , bloqueando os microporos. Por outro lado, os materiais com  $\%P < 1,0$  se mostraram pilarizados, com atividade catalítica por área superficial e mais estáveis termicamente que a argila pilarizada original.

Nos tratamentos com  $NH_4H_2PO_4$ , uma vez que o pH resultante é mais alto e, portanto, os efeitos mencionados acima não deveriam ocorrer, se observa que os materiais obtidos encontram pilarizados.

#### REFERÊNCIAS

- (1) SOUZA SANTOS, P. e VIEIRA COELHO, A.C. - Propriedades Catalíticas dos Argilominerais - Parte 2 - Argilominerais Intercalados e Pilarizados - B. Tec. Petrobrás R.J., 31 (2), 143-157, 1988.
- (2) BURCH, R. (Editor) - Pillared Clays - Catalysis Today, vol.2, números 2-3, 1988.
- (3) PERGHER, S.B.C. - Preparação e Propriedades de uma Argila Paranaense Pilarizada com Polihidroxicações de Alumínio - Tese de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá - PR - 1993.
- (4) PURNELL, J.H. - Some observations on the synthesis and characterization of pillared layered materials of varied pillar density - Catalysis Letters, 14, 11-13, 1992.
- (5) KIKUCHI, E.; SEKI, H. e MATSUDA, T. - Preparation of Pillared Montmorillonite with enriched Pillars - In: Preparation of Catalysts V, Poncelet, G et al (Editors), 311-318, 1991.
- (6) TICHIT, D.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F.; BOUSQUET, J. e GUEGUEN, C. - Thermal Stability and acidity of  $Al^{13}$  crosslinked smectites - In: Catalysis by Acids and Bases, B. Imelik et al (Editors), 351-360, 1985.
- (7) MENDIOROZ, S.; GONZALEZ, F.; PESQUERA, C.; BENITO, I.; BLANCO, C. e PONCELET, G. - Preparation of Thermalstable Pillared Clays - In: New Frontiers in Catalysis - Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 1992, Hungary - Guzzi, L et al (Editors), 1637-1640, 1993.
- (8) BRADLEY, S.M. e KYDD, R.A. - A comparison of the thermal stabilities  $Ga_{13}$ ,  $GaAl_{12}$  e  $Al_{13}$  - pillared clay minerals - Catalysis Letters, 8, 185-192, 1991.
- (9) SHEN, Y.F.; KO, A.N. e GRANGE, P. - Study of phosphorous - modified aluminum pillared montmorillonite - I. Effect of the nature of phosphorous compounds - Applied Catalysis, 67, 93-106, 1990.
- (10) GREGG, S.I. e SING, K.S.W. - Adsorption, Surface area and Porosity - Academic Press, 1982.
- (11) EMEIS, C.A. - Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts - Journal of Catalysis, 141, 347-354, 1993.

### COMPARAÇÃO ENTRE A ZEOLITA HZSM-5 E UMA RESINA DE TROCA IÔNICA NA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO MTBE

· Suzana Modesto de Oliveira<sup>1</sup>

· Maria Isabel Pais da Silva<sup>2</sup>

#### RESUMO

O éter metil terc-butilico (MTBE) é produzido pela reação do metanol com o isobuteno sobre catalisadores ácidos, a baixas temperaturas. A reação de formação do MTBE foi estudada utilizando-se a zeolita HZSM-5 e a resina de troca iônica Amberlyst 15 como catalisadores, à pressão atmosférica, nas temperaturas de 60, 80 e 100°C, e velocidade espacial de 4,4h<sup>-1</sup> e razão molar metanol/isobuteno igual a 1. A conversão do isobuteno sobre HZSM-5 foi menor que sobre a Amberlyst 15, pois a acidez da zeolita é mais baixa. No entanto, a seletividade da HZSM-5 é bem maior, devido à sua estrutura de poros e a maior capacidade de sorção para o metanol.

#### ABSTRACTS

Methyl tert-butyl ether (MTBE) is produced by the reaction of methanol and isobutene catalyzed by acidic catalysts, at low temperatures. The reaction of formation of MTBE was studied using the zeolite HZSM-5 and the resin Amberlyst 15 as catalysts, at atmospheric pressure, temperatures of 60, 80 and 100°C, and space velocity (WHSV) equal to 4,4h<sup>-1</sup>, and molar ratio methanol/isobutene of 1. The conversion of isobutene over HZSM-5 was lower than over Amberlyst 15 because the lower acidity of the zeolite. However, the selectivity of HZSM-5 was much higher, because the pore structure and higher sorption capacity to methanol of the zeolite.

#### 1. INTRODUÇÃO

O MTBE é formado pela reação do metanol com o isobuteno. Essa reação é reversível e exotérmica, sendo que a 25°C e 1atm a entalpia da reação é -15,7 kcal.mol<sup>-1</sup>. O MTBE é obtido industrialmente em fase líquida, a pressões de 200-300psig, utilizando-se como catalisadores resinas de troca catiônica sulfônicas fortemente ácidas. O único isômero C<sub>4</sub> que reage é o isobuteno (1).

As constantes de equilíbrio para a reação em fase gasosa e a 1 atm foram calculadas para as temperaturas de 60, 80 e 100°C, sendo obtidos valores de K<sub>p</sub> iguais a 11,9; 3,13 e 0,95 respectivamente (2).

<sup>1</sup> Mestre em Química, Instituto de Química, UFBA.

<sup>2</sup> Engenheira Química, DSc., PUC/Rio.

Os principais subprodutos da reação são o álcool terc-butílico (TBA), o di-isobuteno (DIB), o seu isômero, o 2,2,4-trimetilpenteno-1 (TMP) e o éter dimetílico (DME). O TBA é formado na reação do isobuteno com água e aparece sempre que houver água no meio reacional. O DIB e o TMP são formados por dimerização do isobuteno e sua formação depende da quantidade de isobuteno no meio reacional. Por fim, o DME é formado pela desidratação do metanol, mas para razões de alimentação equimolares e temperaturas de reação inferiores a 125°C essa reação é insignificante.

O catalisador comercial para esta reação é uma resina de troca catiônica macro-reticular, baseada num copolímero de estireno-divinilbenzeno, com grupamentos sulfônicos (4). Devido à estrutura macro-reticular essas resinas são altamente porosas, possuindo poros grandes na faixa de 250 Å.

Acima de 90°C a resina não é estável, podendo ocorrer a liberação de ácido sulfônico ou sulfúrico, o que provoca a corrosão dos equipamentos, além de promover a decomposição do MTBE, nos estágios subsequentes do processo (5).

Como as zeólitas são conhecidas por sua alta acidez e estabilidade térmica, foi feita uma comparação do comportamento de uma zeólita HZSM-5 com a resina de troca iônica usada comercialmente, a Amberlyst 15.

Alguns autores (4, 5, 6) consideram que a atividade e a seletividade da HZSM-5 para a reação de formação do MTBE está diretamente relacionada com a capacidade da zeólita para adsorver os reagentes e o produto da reação. Assim, foram feitos estudos sobre a capacidade de sorção da zeólita e da resina para MTBE, metanol e isobuteno.

## 2. EXPERIMENTAL

Após colocada no reator a resina foi aquecida a 100°C sob fluxo de N<sub>2</sub> de 100 ml/min, por 2h. A zeólita foi utilizada conforme enviada pelo fabricante, sendo ativada no reator por aquecimento a 400°C durante 2h, sob fluxo de N<sub>2</sub> (100 ml/min).

A reação foi feita num micro reator tubular de vidro, de leito fixo, cuja temperatura era controlada por um termopar. Utilizou-se velocidade espacial (WHSV) de 4,4h<sup>-1</sup> e razão molar metanol/isobuteno igual a 1. Usou-se isobuteno puro e metanol comercial seco.

Os produtos da reação foram analisados em linha, por cromatografia gasosa, em coluna de Porapak Q.

Os catalisadores foram caracterizados por absorção atômica, Raio-X e análise termogravimétrica diferencial. A acidez da HZSM-5 foi determinada por dessorção termoprogramada de amônia (TPDA) e a acidez da resina por troca iônica e titulação.

A área específica, o volume total de poros e o diâmetro de poro foram determinados por intrusão de mercúrio para a resina e pelo método BET para a zeólita.

Para a determinação das capacidades de sorção usou-se uma termobalança, com sistema contínuo de entrada de gases (3). As amostras de zeólita foram ativadas a 400°C sob fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min por 2h e a resina foi ativada a 100°C mantidas as demais condições.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização dos catalisadores estão resumidos na tabela I.

TABELA I. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

PROPRIEDADE	CATALISADOR	
	AMBERLYST 15	HZSM-5
Razão Si/Al		41
Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	91	404
Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,36	0,37
Diâmetro de Poro (Å)	254	5 - 6
Acidez (sítios ácidos/m <sup>2</sup> )	2,6 x 10 <sup>16</sup>	9,4 x 10 <sup>17</sup>

Apesar das áreas específicas bem diferentes, o volume total de poros encontrado foi o mesmo para os dois catalisadores, comprovando que os poros da Amberlyst 15 são bem maiores que os da HZSM-5. Esta diferença de tamanho de poro influencia a seletividade dos catalisadores, uma vez que é este parâmetro que determina que tipo de molécula se difunde nos poros do catalisador, entrando em contato com os sítios ativos.

A tabela II resume os resultados encontrados para a variação da conversão de isobuteno com a temperatura de reação para os catalisadores utilizados. A figura 3 ilustra os resultados graficamente.

TABELA II. VARIAÇÃO DA CONVERSÃO DE ISOBUTENO COM A TEMPERATURA

TEMPERATURA (°C)	CONVERSÃO DO ISOBUTENO (%)	
	AMBERLYST 15	HZSM-5
60	78,4	46,6
80	58,9	28,3
100	46,4	23,0

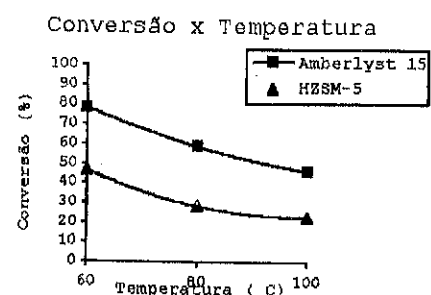


Fig. 1 - Variação de conversão de isobuteno com a temperatura.

A conversão mais baixa verificada para a HZSM-5 pode ser atribuída à sua menor acidez, quando comparada com a acidez da resina.

Os resultados obtidos para a seletividade em MTBE estão resumidos na tabela III. A figura 2 ilustra a variação graficamente.

TABELA III. VARIAÇÃO DA SELETIVIDADE COM A TEMPERATURA

TEMPERATURA (°C)	SELETIVIDADE (%)	
	AMBERLYST 15	HZSM-5
60	98,9	99,7
80	97,9	99,6
100	97,8	99,6

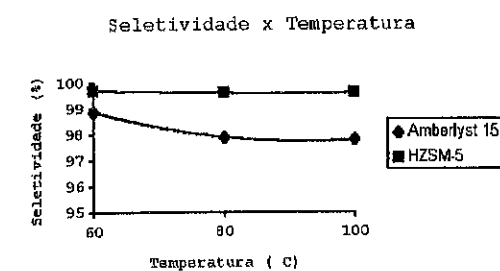


Fig. 2 - Variação de Seletividade com a temperatura.

Para a Amberlyst 15 observa-se que a seletividade decresce com o aumento da temperatura, tendendo a estabilizar a partir de 80°C. O principal subproduto formado foi o TBA e ocorreu um aumento de sua produção com o aumento da temperatura, sendo que a 60°C a concentração de TBA entre os produtos foi de 0,5% em peso, e a 100°C chegou a 3,2% em peso.

A HZSM-5 mostrou uma seletividade muito alta para a formação de MTBE, em torno de 99,6%. O único subproduto observado foi o TBA, em quantidades muito pequenas, de no máximo 0,2% em peso nos produtos.

As quantidades de TBA observadas podem ser explicadas pela presença de água nos reagentes ou nos catalisadores. Para a zeólita, de acordo com as análises de ATD, praticamente toda a água é eliminada a cerca de 119°C (3), portanto a ativação da mesma a 400°C deve ser suficiente para a remoção da água. No caso da Amberlyst 15, cuja ativação foi feita a 100°C dada sua baixa estabilidade térmica (a temperatura de decomposição é de cerca de 120°C), a água não foi totalmente eliminada, daí a maior formação de TBA sobre a resina.

A não formação de DIB e/ou TMP sobre a zeólita pode ser explicada pela dificuldade que estas moléculas teriam para se formar no interior dos poros pequenos da zeólita. Se formadas, elas encontrariam dificuldade em se difundir para fora dos poros da zeólita, e tenderiam a se decompor.

Não foi observada a formação de DME. Isso pode ser atribuído à temperatura da reação que não ultrapassou 100°C e pela razão metanol/isobuteno utilizada, que não favorece a formação deste subproduto.

A variação da temperatura não teve efeitos significativos na seletividade da zeólita, enquanto que para a resina este efeito foi mais pronunciado, evidenciando sua baixa estabilidade térmica.

Os resultados encontrados no estudo da capacidade de sorção dos catalisadores estão resumidos na tabela IV.

Definiu-se capacidade de sorção como a quantidade máxima de substância que o catalisador consegue adsorver a uma dada temperatura e à pressão atmosférica, expressando-se os resultados em milimoles de substância adsorvida por grama de catalisador.

As figuras 3 e 4 mostram a variação da capacidade de sorção dos catalisadores com a temperatura. A zeólita adsorveu bem mais metanol que a resina, em todas as temperaturas. Também observa-se que a variação da capacidade de sorção com a temperatura é mais acentuada para a resina que para a zeólita, o que indicaria que os calores de adsorção das substâncias sobre a Amberlyst 15 eram maiores que sobre a HZSM-5.

A maior capacidade de sorção da HZSM-5 para o metanol pode ser explicada por sua maior área específica, mas este fato não influenciaria na conversão porque o número de sítios ativos (centros ácidos) era menor que na resina. Como a reação ocorre entre uma molécula de metanol adsorvida e uma molécula de isobuteno adsorvida, uma maior quantidade de metanol na superfície da HZSM-5 não aumentaria a conversão.

TABELA IV. CAPACIDADE DE SORÇÃO DOS CATALISADORES NAS TRES TEMPERATURAS DE REAÇÃO

ADSORBATO	TEMPERATURA (°C)	CAPACIDADE DE SORÇÃO (mmoles/g)	
		HZSM-5	AMBERLYST 15
METANOL	60	3,21	2,67
	80	2,68	2,00
	100	2,43	1,35
ISOBUTENO	60	1,81	2,70
	80	1,40	1,72
	100	1,20	0,79
MTBE	60	1,52	2,05
	80	1,43	1,62
	100	1,40	1,61

No entanto a maior capacidade de sorção da zeólita contribuiria para um aumento significativo na sua seletividade, uma vez que com excesso de metanol adsorvido, a tendência do isobuteno de formar dímeros ou de reagir com água para formar TBA seria diminuída. Observa-se também que a resina tem maior capacidade de sorção para MTBE que a zeólita. Isso poderia favorecer a reação de decomposição do produto, contribuindo para sua baixa seletividade.

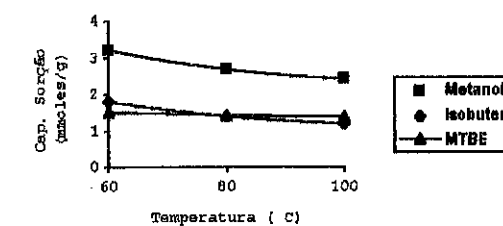


Fig. 3. Variação da Capacidade de Sorção da HZSM-5 com a temperatura

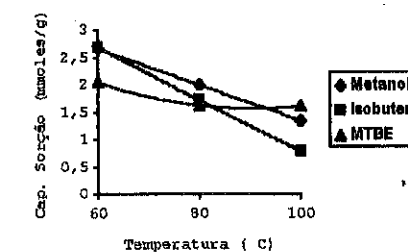


Fig. 4. Variação da Capacidade de Sorção da Amberlyst 15 com a temperatura

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a HZSM-5 é um catalisador mais estável termicamente que a Amberlyst 15, e que pode servir para a reação de produção de MTBE.

A HZSM-5 é mais seletiva que a Amberlyst 15, eliminando praticamente todos os subprodutos possíveis da reação, em qualquer condição de temperatura.

A HZSM-5 adsorve mais metanol e menos isobuteno que a Amberlyst 15, o que faz com que o metanol esteja em excesso sobre a superfície e o isobuteno reaja preferencialmente com ele e não entre si para formar dímeros.

### 5. REFERÊNCIAS

- (1) LEE, A. K. K.; Al-Jarallah, A.; Chem. Econ. Eng. Res., Vol.18, nº 9, (201), 1986, 25-34.
- (2) OLIVEIRA, S. M.; Tese de Mestrado, UFBA, 1982
- (3) KUNIN, R. e col.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol 1, No. 2, 1962, 140-144
- (4) CHU, P. e Kùehli, G. H.; Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 365-369
- (5) TAU, L. e Davis, B. H.; Appl. Catal. 53, 1989, 263-271
- (6) LE VAN MAO, R. e col.; Catal. Lett. 6, 1990, 321-330

### 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

#### OXIDAÇÃO DO HIDROGÊNIO DILUÍDO EM AR SOBRE CATALISADOR DE PALÁDIO

• Rodrigo Afonso De Bortoli<sup>1</sup>  
• José Claudio Moura<sup>2</sup>

#### RESUMO

São apresentados dados sobre a oxidação do hidrogênio diluído em ar sobre catalisador de Paládio suportado em alumina, obtidos em micro reator tubular de leito fixo, na faixa de temperatura de 110 à 150°C, com razões molares de ar/H<sub>2</sub> de 199,132.33 e 110.1 e vazões de 500 à 1500 Nml/min de mistura reagente. A interpretação dos dados cinéticos foi realizada através do método integral, com modelos de reação de oxidação do hidrogênio propostos na literatura e o modelo proposto neste trabalho. A equação da taxa de reação do modelo proposto foi obtida segundo o método de Temkin.

#### ABSTRACT

We present experimental results on the oxidation of hydrogen in air with a palladium/alumina catalyst, obtained with a fixed bed tubular micro reactor, for temperatures from 110 - 150°C, with molar rates air/hydrogen of 199,132.33 and 110.11 and flow rates of 500 - 1500 Nml/min of the reaction mixture. The interpretation of the kinetics data was done through the integral analysis of the reaction models proposed in literature and model proposed in this work. The rate equation of the reaction of the model proposed were obtained according the Temkin method.

#### 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa científica é o maior fator de motivação para o estudo da reação de oxidação do hidrogênio, pois caracteriza-se por ser a reação mais simples para se estudar detalhadamente a adsorção de seus componentes em superfícies metálicas. A reação é entretanto de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias utilizando o hidrogênio como importante alternativa de energia para o futuro.

Benton e Eldgin[1], estudaram em 1929 a síntese da água em catalisador de prata sob condições de excesso de oxigênio, e concluíram que a água forma-se pela colisão das moléculas de hidrogênio e os átomos de oxigênio adsorvidos no metal. Conclusões análogas foram apresentadas em 1980 por Norton[2], onde ele observa que a oxidação do hidrogênio em superfícies metálicas se processa, entre outros, via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, onde ambos reagentes, hidrogênio e oxigênio, são adsorvidos na superfície do metal, ou via mecanismo de Eley-Rideal, onde um dos reagentes, oxigênio neste caso, é fortemente adsorvido e reage com as moléculas do hidrogênio na superfície do metal.

<sup>1</sup> Professor, Departamento de Ciências Tecnológicas, UNISUL.

<sup>2</sup> Professor, Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

Kuchaev e Temkin[3]; propuseram um modelo de reação para oxidação do hidrogênio em catalisador de platina, assumindo duas regiões distintas de concentração de reagentes, sendo que na região de excesso de oxigênio a reação segue o mecanismo de Eley-Rideal, obtendo para este caso uma taxa de reação de 1º ordem em relação ao hidrogênio e independente da pressão de oxigênio com a seguinte expressão,

$$r = 1/2 k_5 P_{H_2} \quad (1)$$

Em trabalho semelhante Dolgikh e Il'chenko[4], usando catalisador de cobalto, obtiveram boa concordância com os dados experimentais usando um modelo simples também baseado no mecanismo de Eley-Rideal, onde o hidrogênio reage na forma molecular com o oxigênio adsorvido na superfície do metal, e cuja taxa de reação obtida tem a seguinte expressão,

$$r = \frac{k_1 P_{O_2} k_2 P_{H_2}}{k_1 P_{O_2} + 1/2 k_1 P_{H_2}} \quad (2)$$

Os objetivos deste trabalho são estudar a oxidação catalítica do hidrogênio em condições de excesso de oxigênio, certificando-se dos mecanismos e modelos de reação propostos até então, e verificar a influência da adsorção da molécula da água no Paládio em função da temperatura, fato este evidenciado por Jones[5] e Kaskantzis[6].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A instalação experimental para a coleta dos dados cinéticos consiste de sistemas de alimentação, secagem, reação e análise dos gases, conforme mostra a figura 1. O primeiro sistema é formado por três conjuntos medidores de vazão do tipo capilar (CMV), um rotâmetro (Ro<sub>1</sub>), válvulas reguladoras de pressão primária (VRP) e secundária (VRS) e válvulas reguladoras de vazão (VA). O sistema de secagem dos gases consiste na pré secagem dos gases em leito fixo de sílica gel (F) localizado na entrada do sistema de alimentação. A secagem final é realizada em peneiras moleculares (zeólitos), também condicionadas em leito fixo (PM). A regeneração das peneiras moleculares é realizada com nitrogênio à 250°C e vazão de 100ml/min durante 6 horas.

O sistema de reação é constituído de um reator tubular de leito fixo (RT) imerso em banho de óleo de silicone aquecido e agitado (BO) e um sistema de medida e controle de temperatura. O reator tem diâmetro interno de 10mm e possui em seu interior um poço para termopar móvel formando assim um leito anular de catalisador. Externamente o reator é ligado a uma serpentina (SPA) para aquecimento da mistura reagente.

O catalisador utilizado foi preparado pelo método da impregnação em solução aquosa de sal precursor (PdCl<sub>2</sub>) em suportes de óxido de Alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>), seguindo a técnica utilizada por Kaskantzis[6].

A água formada durante a reação foi determinada verificando-se a umidade específica do ar na saída do reator através de sua temperatura de ponto de orvalho, obtida em um medidor de ponto de orvalho de gases (DP), conectado em linha com o sistema de reação e com a capela (CAP). A conversão fracional de hidrogênio em água (X<sub>H<sub>2</sub></sub>) é então obtida diretamente pela quantidade de água formada.

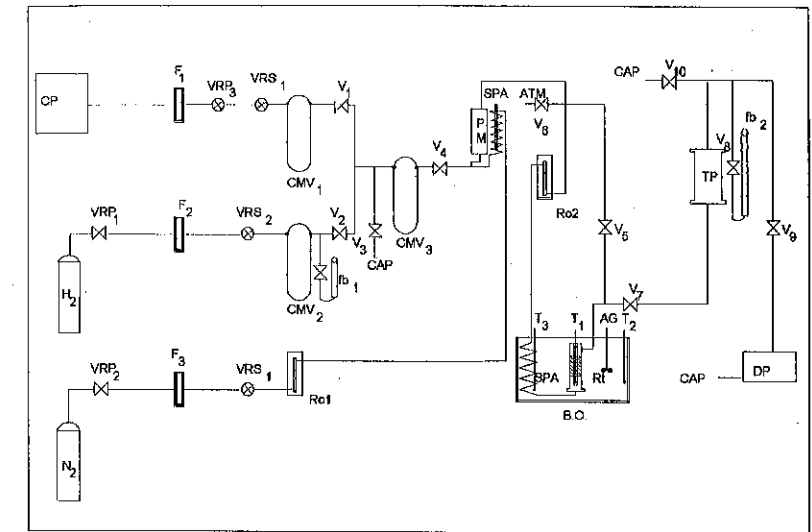


Fig. 1 Instalação Experimental para coleta dos dados cinéticos em micro reator

Os dados cinéticos foram coletados na faixa de temperatura de 110 - 150°C, vazões de 500 - 1500 Nm<sup>3</sup>/min de mistura reagente, tempo espacial modificado (W/F) entre 0,20 e 0,60 g.cat.min./Nm<sup>3</sup> mist.reag. e relação molar ar/H<sub>2</sub> (Rt) de 199, 132.33 e 110.11. O leito catalítico foi formado com 0,3 gramas de catalisador contendo 0,1% de paládio em peso com relação ao suporte e partículas de suporte usadas como diluente na proporção de 1:9.

A tabela 1 apresenta os dados experimentais coletados.

Tabela 1 - Dados experimentais coletados em micro reator tubular, com 0,3 gramas de catalisador de Paládio suportado em Alumina e diluído na proporção de 1:9.

Temperatura	199		132.33		110.11	
	W/F	X <sub>H<sub>2</sub></sub>	W/F	X <sub>H<sub>2</sub></sub>	W/F	X <sub>H<sub>2</sub></sub>
110°C	0.231	0.111	0.231	0.218	0.232	0.310
	0.266	0.123	0.266	0.262	0.268	0.342
	0.314	0.155	0.314	0.305	0.314	0.386
	0.383	0.182	0.383	0.355	0.431	0.431
	0.493	0.227	0.494	0.371	0.464	0.464
	0.575	0.257	0.376	0.464		
130°C	0.231	0.155	0.231	0.275	0.233	0.325
	0.266	0.172	0.266	0.314	0.268	0.374
	0.315	0.209	0.314	0.345	0.316	0.419
	0.385	0.257	0.384	0.377	0.386	0.452
	0.495	0.291	0.493	0.437	0.499	0.498
	0.577	0.330	0.377	0.486		
140°C	0.231	0.229	0.231	0.332	0.231	0.376
	0.267	0.269	0.267	0.375	0.267	0.424
	0.315	0.307	0.315	0.409	0.317	0.467
	0.386	0.338	0.386	0.437	0.388	0.497
	0.496	0.381	0.496	0.493	0.498	0.535
	0.578	0.424	0.378	0.535		
150°C	0.229	0.276	0.231	0.371	0.231	0.414
	0.266	0.328	0.267	0.420	0.266	0.467
	0.315	0.410	0.315	0.484	0.315	0.508
	0.385	0.446	0.386	0.535	0.385	0.564
	0.495	0.493	0.495	0.574	0.495	0.599
	0.577	0.530	0.377	0.603		

### 3. ANÁLISE MATEMÁTICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os modelos propostos na literatura e o proposto neste trabalho foram testados, com os dados experimentais, através do método de análise integral. A variável Tempo Espacial Modificado para o reagente limite ( $W/F_{H_2}$ ), foi utilizada na minimização da função objetivo,

$$S = \sum_1 [(\frac{W}{F_{H_2}})_{i,exp} - f(x_i, \vec{K})]^2$$

Os testes foram efetuados com métodos de otimização usados para estimativas de parâmetros de modelos não lineares.

O programa DUD (don't use derivatives), foi usado para ajuste inicial, adotando-se a mesma estimativa inicial para todos os parâmetros envolvidos nas equações testadas. Os resultados obtidos neste ajuste foram usados como estimativa inicial para uma nova otimização dos parâmetros através do método de Marquardt. Ambos os programas utilizados fazem parte do conjunto de programas Statistical Analysis System (SAS).

A equação da taxa de reação de oxidação do hidrogênio proposta por Kuchaev e Temkin em condições de excesso de oxigênio, expressão 1, e a equação da taxa de reação do modelo proposto por Dolgikh e Il'chenko, expressão 2, foram testadas pelo método integral de análise e verificou-se concordância somente com os dados experimentais obtidos nas temperaturas mais elevadas, 140 e 150°C. Observou-se também que a constante cinética de reação do hidrogênio na superfície do metal, obtidas no ajuste dos dados experimentais de ambos os modelos teve concordância com a lei de Arrhenius nas temperaturas de 130, 140 e 150°C.

#### 3.1 MODELO PROPOSTO

O modelo proposto neste trabalho segue a sistemática de Temkin [7] e tem como base o mecanismo de Eley-Rideal. Os trabalhos de Benton e Eldgin [1], Kuchaev e Temkin [3] e Dolgikh e Il'chenko [4], também são considerados na dedução do modelo. Admite-se ainda neste modelo, a influência da água adsorvida sobre a superfície do catalisador e a hipótese de equilíbrio dinâmico nas etapas de adsorção do oxigênio e da água. O modelo proposto possui três etapas e uma rota de reação, conforme é apresentado na Tabela 2;

Tabela 2. Modelo de reação proposto para oxidação do hidrogênio em excesso de ar

ETAPA	REAÇÃO	ROTA	N <sup>(1)</sup>
1)	$O_2 + 2Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2ZO$	1/2	E
2)	$ZO + H_2 \xrightarrow{k_2} ZH_2O$	1	L
3)	$ZH_2O \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_3} H_2O + Z$	1	E

N<sup>(1)</sup>:  $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$

As etapas 1 e 3 foram consideradas de equilíbrio e a etapa 2 considerada lenta, os intermediários presentes são ZO, ZH<sub>2</sub>O e Z, onde Z representa um único tipo de sítio ativo na superfície do catalisador.

A equação da taxa de reação para o modelo proposto foi deduzida admitindo-se que a etapa determinante da reação é a etapa 2 de reação na superfície entre o hidrogênio molecular e o oxigênio adsorvido dissociativamente. Assim a taxa de reação escrita em função das pressões parciais dos gases do sistema e dos parâmetros cinéticos tem a seguinte forma,

$$-r_{H_2} = \frac{k_2 P_{H_2} \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} + \frac{P_{H_2O}}{K_3}} \quad (3)$$

onde K<sub>1</sub> e K<sub>3</sub> são constantes de equilíbrio de adsorção do oxigênio e da água respectivamente, e k<sub>2</sub> é a constante cinética de reação do hidrogênio.

Sendo ;

$$P_{H_2} = \frac{1 - X_{H_2}}{1 + R_t - 0,5 X_{H_2}} P_t, \quad P_{O_2} = \frac{R_2 - 0,5 X_{H_2}}{1 + R_t + 0,5 X_{H_2}} P_t, \quad (4)$$

$$P_{H_2O} = \frac{X_{H_2}}{1 + R_t - 0,5 X_{H_2}} P_t, \quad P_{N_2} = \frac{R_1}{1 + R_t - 0,5 X_{H_2}} P_t$$

onde  $R_2 = 0,21 R_t$  e  $(R_t + 1 - 0,5 X_{H_2}) \approx (R_t + 1)$

e

$$\frac{W}{F_{H_2}} = \int_0^{X_{H_2}} \frac{dX_{H_2}}{(-r_{H_2})} \quad (5)$$

e considerando as condições iniciais,  $X_{H_2} = 0$ ,  $W/F_{H_2} = 0$  e  $P_t = 1 \text{ atm}$  para o reator tubular, substitui-se 4 e 3 em 5, obtém-se a seguinte expressão final na forma integrada,

$$\frac{W}{F} = A \sqrt{\left(\frac{1}{R_t} + 1\right)} * \ln\left(\frac{1}{1 - X_{H_2}}\right) + B \ln\left(\frac{1}{1 - X_{H_2}}\right) + \frac{C}{\sqrt{R_t * (1 + R_t)}} * \ln\left(\frac{1}{1 - X_{H_2}} - X_{H_2}\right) \quad (6)$$

onde  $A = \frac{2,182}{k_2 \sqrt{K_1}}$ ,  $B = \frac{1}{k_2}$ ,  $C = \frac{2,182}{k_2 K_3 \sqrt{k_1}}$  e  $F = F_{H_2}(1 + R_t)$

são as constantes cinéticas agrupadas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das constantes cinéticas de reação e das constantes de equilíbrio de adsorção determinados a partir do ajuste dos dados experimentais com o modelo proposto, são apresentados na tabela 3.



Tabela 3: Contantes cinéticas e de adsorção obtidas a partir dos pontos experimentais e do modelo proposto.

Temp. °C	$K_1(\text{atm})^{-1}$	$k_2(\text{NlH}_2/\text{gcat.min.atm.})$	$K_3(\text{atm})^{-1}$
110	4,8100	0,001472	4,5634
130	4,8082	0,001984	2,5524
140	4,8049	0,002728	1,6011
150	4,8018	0,003635	1,3326

As constantes de equilíbrio de adsorção  $K_1$  e  $K_3$  e a constante cinética  $k_2$ , foram ajustadas com as equações de Van't Hoff e de Arrhenius respectivamente, conforme mostra a figura 2.

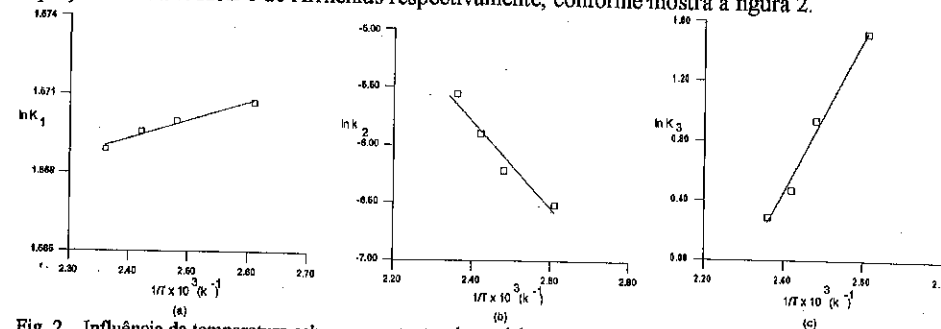


Fig. 2 Influência da temperatura sobre as constantes do modelo proposto. a) constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio, b) constante cinética de reação do hidrogênio, c) constante de equilíbrio de adsorção da água.

A figura 3 mostra que os pontos experimentais estão bem representados pelo modelo proposto.

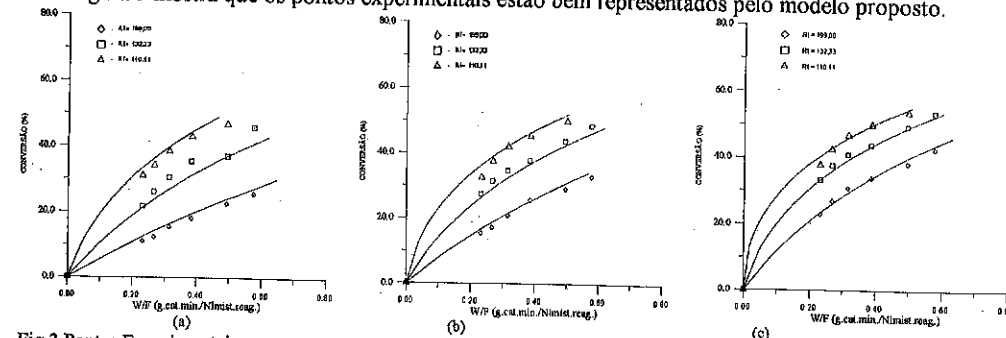


Fig.3 Pontos Experimentais em contraste com o modelo proposto ajustado para as temperaturas, a)110°C, b)130°C e c)140°C

Apesar dos modelos propostos por Kuchaev e Temkin e por Dolgikh e Il'chenko não apresentarem boa concordância com os dados experimentais coletados, estes dois modelos são de grande importância para a dedução do modelo proposto neste trabalho. Em ambos os modelos, observou-se um diminuição considerável dos resíduos entre os dados experimentais e os calculados com o aumento da temperatura, e a constante cinética de reação do hidrogênio apresentou boa concordância com a lei de Arrhenius, principalmente se os dados obtidos à 110°C forem descartados. Estas observações são discutidas por Borenskov[7], em trabalho de revisão da oxidação catalítica do hidrogênio, onde ele conclui que em excesso de oxigênio a reação tende a seguir o mecanismo de impacto de Eley-Rideal com o aumento da temperatura, e a medida em que a temperatura decresce, pequenas quantidades de moléculas de hidrogênio

adsorvidas nos sítios livres competem com a adsorção do oxigênio, prevendo assim uma possível mudança de mecanismo. Fato semelhante verificou-se com o modelo proposto com relação à constante cinética de reação do hidrogênio  $k_2$ .

A modificação dos modelos propostos por Kuchaev e Temkin e por Dolgikh e Il'chenko, introduzindo o termo de adsorção da água como um fator resistivo na taxa de reação, confirma as observações que Jones e Kaskantzis constataram sobre a influência da água na taxa de reação de oxidação do hidrogênio em catalisadores suportados de paládio.

As constantes de equilíbrio de adsorção do oxigênio  $K_1$  e da água  $K_3$  do modelo proposto apresentam-se de acordo com a realidade física, ou seja, decrescem com o aumento da temperatura pelo fato de adsorção ser um processo exotérmico.

A energia de ativação obtida a partir dos resultados dos ajustes matemáticos dos pontos experimentais com o modelo proposto (7209,41Kcal/mol), está próxima dos valores reportados na literatura em estudos sobre a oxidação catalítica do hidrogênio em condições de excesso de oxigênio [1] [5] [8].

Dos 68 pontos experimentais empregados na análise, 80% dos pontos ajustaram bem ao modelo proposto apresentando desvio na faixa de 0-10%, sendo que dos pontos acima de 10%, 54% deles correspondem a pontos experimentais coletados à temperatura de 110°C. Ou seja, excluindo os pontos coletados nesta temperatura o índice de pontos que se ajustam bem ao modelo, com desvios abaixo de 10%, sobe para 89%, o que demonstra mais uma vez a possibilidade de início de mudança de mecanismo a medida em que a temperatura decresce.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Benton, A.F., Eldgin, J.C., The Synthesis of Water with a Silver Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, pp.7-19, 1929.
- [2] King, D.A., Woodruff, D.P., *The Chemical Physics of Solids Surface and Heterogeneous Catalysis*. Part III. Elsevier Scientific Publishing Company, 1988.
- [3] Kuchaev, V.L., Temkin, M.I., Use of Secondary Ion-Ion Emission to Study the Mechanism of the Reaction of Hydrogen with Oxygen at Platinum. *Kinet. Katal.*, 13(4), pp 1024-1032, 1972.
- [4] Dolgikh, Yu.L., Il'chenko, N.I., Golodets, G.I., Factors Determining the Activity of Catalysts of various Chemical Types in the Oxidation of Hydrogen. *Kinet. Katal.*, 26, pp. 273-277, 1983.
- [5] Jones, M.G., Nevell, T.G., Oxidation of Hydrogen over Supported Palladium. *J. of Catal.*, 122, pp. 219-229, 1990.
- [6] Kaskantzis, G.N., *Oxidação do Hidrogênio sobre Catalisador de Paládio Suportado em Alumina* Tese de Mestrado, FEQ - UNICAMP, 1991.
- [7] Temkin, M.I., The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions. *Adv. in Catal.*, 28 pp.173-289, 1979.
- [8] Borenskov, G.K., Catalytic Activation of Dioxygen. *Adv. in Catal.*, 15, pp 40-135, 1964.

Agradecimentos - Os autores agradecem o apoio financeiro dado pela FAEP e CNPQ.

8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALÍSE

ANÁLISE, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE LEITO FIXO  
SUJEITOS À DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

- Luismar Marques Porto 1
- Rafael Hernandez Ogeda 2

RESUMO

Neste trabalho são analisados os efeitos dos parâmetros de desativação de catalisadores de níquel por compostos de enxofre (energia de ativação para a adsorção de veneno, fator pré-exponencial e capacidade de adsorção de veneno), bem como o efeito da temperatura (isotermas de desativação). É feita uma análise dos modelos do reator e da cinética de desativação para dar suporte à interpretação dos dados de desativação em um sistema de hidrogenação de benzeno sobre catalisador de níquel. Os resultados simulados são comparados com dados experimentais obtidos anteriormente por um dos autores, e mostram boa concordância qualitativa e quantitativa para a desativação do catalisador virgem.

ABSTRACT

This work shows the effects of the deactivation parameters of nickel catalysts by sulfur compounds (poisoning activation energy, preexponential factor and poisoning adsorption capacity), as well as the influence of temperature (deactivation isotherms). The models for the reactor and deactivation are analysed in order to support the interpretation of kinetic data for deactivation of benzene hydrogenation over nickel catalyst. The simulated results are compared with experimental data obtained by one the authors, and show good qualitative and quantitative agreement for the deactivation of fresh catalyst.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos produtos da indústria química passam ao longo de seu processo de fabricação por alguma etapa catalítica. Catalisadores são substância que modificam a velocidade das reações químicas,

<sup>1</sup>Doutor em Engenharia Química pela Northwestern University, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
<sup>2</sup>Bolsista de Iniciação Científica (CNPq), Aluno Especial do Curso de Mestrado em Engenharia Química da UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

permitindo assim que se altere a velocidade dos processos em que participam, em geral acelerando-os por várias ordens de grandeza.

A cultura geral ensina que os catalisadores são substâncias que não participam e/ou não são consumidas nas reações. Os catalisadores, no entanto, participam ativamente das reações químicas, muitas vezes são diretamente modificados por elas e, invariavelmente, desativam, ou seja, perdem suas propriedades originais e, conseqüentemente, sua capacidade para acelerar as reações químicas.

O estudo do comportamento dos reatores catalíticos faz-se necessário em diversos níveis:

- (a) no projeto de reatores, onde o dimensionamento dos vasos depende fundamentalmente do nível de conversão a ser alcançado e da velocidade das reações envolvidas;
- (b) na análise de processos, onde procura-se determinar os fatores que influenciam no desempenho da unidade;
- (c) na diagnose de problemas decorrentes de falhas operacionais, desgastes, etc.

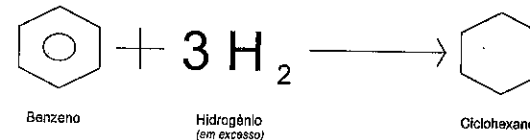
2. SIMULADORES PARA REATORES QUÍMICOS

Os simuladores digitais representam um grande avanço na análise de sistemas químicos, e além de servirem como poderosas ferramentas analíticas, representam uma grande economia na análise e no desenvolvimento de processos. Os simuladores para reatores químicos têm uma importância destacada na indústria química, visto serem os vasos de reação (reatores) frequentemente os responsáveis pelo alto custo de operação de uma instalação química, em particular os reatores catalíticos, cujos catalisadores são na sua grande maioria importados. Não raro, os materiais usados como catalisadores são à base de metais nobres tais como prata, platina, paládio e ródio. Um outro aspecto que chama a atenção para o desenvolvimento e uso de simuladores para reatores químicos é o fato de os catalisadores desativarem, não conservando portanto suas características iniciais, e impondo desta forma um processo de natureza transiente. Neste caso, os simuladores servem como ponto de partida para que seja traçado um programa de temperatura adequado para que, desta forma, se possa compensar o efeito desativador. O aumento da temperatura é frequentemente utilizado como forma de compensar a perda de atividade catalítica.

Embora haja um número razoável de opções para quem queira adquirir um pacote simulador, via de regra as versões oferecidas são softwares de aplicação geral e não entram em aspectos especializados dos problemas. Servem como referência para o projeto de reatores simples, sem contudo oferecer variantes para a diagnose de problemas específicos, como é o caso de reatores sujeitos à desativação catalítica. Neste trabalho, desenvolveu-se um simulador de reatores de leito fixo sujeitos à desativação, para ambiente gráfico MS-Windows, próprio para uso em microcomputadores da linha IBM-PC.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do programa simulador foi utilizado o pacote profissional da linguagem de programação Visual C++ (versão 1.0), da Microsoft Corporation. Foram utilizados microcomputadores IBM-PC tipo 386 e 486, disponíveis no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. A reação simulada pelo programa é a hidrogenação de benzeno para ciclohexano, uma das reações básicas para a produção de caprolactama.<sup>3</sup>



O modelo utilizado para a simulação foi o Modelo de Reator Pseudo-Homogêneo, de Fluxo Empistonado, com Capacidade de Adsorção de Veneno Variável (Modelo  $M_T\uparrow$ ), empregado por Megiris (1987) e Porto (1993). Suas equações são mostradas abaixo.

- Balanço de massa do benzeno:

$$\frac{\partial x_B}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial x_B}{\partial z} = \frac{\rho_c \cdot M_G}{\varepsilon \cdot \rho_G} \cdot r_B(x_B, T) \cdot s$$

- Balanço de massa do veneno:

$$\frac{\partial x_T}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial x_T}{\partial z} = \frac{\rho_c \cdot M_G}{\varepsilon \cdot \rho_G} \cdot r_T(x_T, T, \alpha)$$

<sup>3</sup>Da caprolactama é produzido o nylon 6, que é empregado na produção de fios e fibras sintéticas e de produtos termoplásticos.

- Atividade para a hidrogenação do benzeno:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -k_{d,T} \cdot P \cdot x_T \cdot s$$

- Atividade relativa para a adsorção do veneno:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{r_T}{M_T} = -k_{d,T} \cdot P \cdot x_T \cdot \alpha$$

- Condições de contorno:

$$z = 0, \quad t > 0, \quad x_B = x_B^0, \quad x_T = x_T^0$$

- Condições iniciais:

$$\begin{array}{l}
 t = 0, \quad x_B(z, 0) = x_B^0 \text{ no estado estacionário} \\
 x_T(z, 0) = 0 \\
 s(z, 0) = 1 \\
 \alpha(z, 0) = 1
 \end{array}$$

No modelo acima,  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$ ;  $\rho_c$  é a densidade da partícula do catalisador;  $\rho_g$  é a densidade da fase gasosa;  $u$  é velocidade da fase gasosa;  $M_G$  é o peso molecular da fase gasosa;  $P$  é a pressão total da fase gasosa;  $s$  é a atividade de hidrogenação do catalisador de níquel;  $\alpha$  é a atividade relativa de adsorção do veneno;  $\varepsilon$  é a porosidade do leito catalítico;  $M_T$  é a capacidade de adsorção do catalisador;  $r_B$  é a velocidade de hidrogenação do benzeno;  $r_T$  é velocidade de quimissorção do veneno;  $k_{d,T}$  é a constante de velocidade de adsorção do veneno (tiofeno);  $z$  é a distância axial do reator; e  $t$  é o tempo.

O modelo de capacidade de adsorção de veneno variável (modelo  $M_T\uparrow$ ) considera um aumento da capacidade de adsorção de veneno com a elevação da temperatura. Assume-se que a atividade relativa para a adsorção de veneno,  $\alpha$ , aumenta linearmente com a temperatura. Portanto, de um ciclo  $n$  para um ciclo  $n+1$ , ou seja, de uma isoterma de desativação para outra, pode-se escrever uma expressão que compute o aumento da capacidade de adsorção entre dois níveis de temperatura diferentes (ciclos):

$$(1 - \alpha_n) \cdot M_{T,n} = (1 - \alpha_{n+1}) \cdot M_{T,n+1}$$

Velocidade de hidrogenação de benzeno, segundo modelo de Langmuir-Hinshelwood, com fraca adsorção de hidrogênio:

$$(-r_B) = \frac{k \cdot K_A \cdot P^2 \cdot x_B \cdot x_H}{1 + K_A \cdot P \cdot x_B}$$

onde  $k$  é a constante de velocidade para a reação de hidrogenação de benzeno, e  $K_A$  é a constante de adsorção do benzeno. O mecanismo expresso por esta expressão cinética é um caso particular da cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), conhecido como mecanismo de Eley-Rideal; pressupõe que a etapa controladora é a reação entre o hidrogênio e o benzeno adsorvidos e que a concentração de hidrogênio adsorvido é tão baixa que pode ser desprezada.

Este conjunto de equações foi resolvido utilizando-se uma rotina de integração de Runge-Kutta de quarta ordem, com monitoramento de erro e passo de integração variável.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas simulações utilizando-se valores diferentes para os seguintes parâmetros: energia de ativação para o envenenamento do catalisador ( $E_d$ ), fator pré-exponencial ( $k_d^\circ$ ) e capacidade de adsorção de veneno ( $M_T$ ). Os parâmetros utilizados como referência foram os seguintes:

$k^\circ$	$= 1,30 \times 10^{-2}$	mol/g cat.s.Pa
$k_d^\circ$	$= 1,80 \times 10^{-4}$	(Pa.s) <sup>-1</sup>
$E$	$= 54,6$	kJ/mol
$E_d$	$= 4,53$	kJ/mol
$K_A$	$= 2,01 \times 10^{-14}$	Pa <sup>-1</sup>
$Q$	$= 89,4$	kJ/mol
$M_T$	$= 3,98 \times 10^{-4}$ (T=70°C)	mol/g cat

Esses parâmetros foram medidos de forma independente. Os parâmetros cinéticos foram obtidos em reator diferencial:  $k(T)$  e  $K_A(T)$  foram obtidos por Kehoe e Butt (1972); os parâmetros  $k_d(T)$  e  $E_d$  foram obtidos por Porto (1993).  $M_T$  foi calculado por Megiris (1987) a partir de experimentos em reator integral.

Os resultados obtidos para a variação na conversão de benzeno ao final de cada ciclo encontram-se nas Tabelas 1 a 5:

TABELA 1 - Influência da Energia de Desativação de Envenenamento ( $E_d$ ) na Conversão do Benzeno

CONVERSÃO	0,5 $E_d$	0,8 $E_d$	1,2 $E_d$	1,5 $E_d$
Ciclo 1	- 10,0 %	- 5,0 %	+ 4,3 %	+ 13,8 %
Ciclo 2	- 39,9 %	- 19,9 %	+ 25,8 %	+ 46,8 %
Ciclo 3	- 52,2 %	- 17,9 %	+ 9,7 %	+ 13,5 %

TABELA 2 - Influência do Fator Pré-exponencial ( $k_d^\circ$ ) na Conversão do Benzeno

CONVERSÃO	0,5 $k_d^\circ$	0,8 $k_d^\circ$	1,2 $k_d^\circ$	1,5 $k_d^\circ$
Ciclo 1	+ 10,0 %	+ 2,3 %	- 3,4 %	- 6,2 %
Ciclo 2	+ 46,8 %	+ 17,7 %	- 13,2 %	- 25,6 %
Ciclo 3	+ 12,9 %	+ 7,8 %	- 8,4 %	- 25,5 %

TABELA 3 - Influência da Capacidade de Adsorção no Ciclo 1 na Conversão do Benzeno

CONVERSÃO	0,5 $M_{T1}$	0,8 $M_{T1}$	1,2 $M_{T1}$	1,5 $M_{T1}$
Ciclo 1	- 11,9 %	- 5,3 %	+ 5,2 %	+ 15,7 %
Ciclo 2	- 24,6 %	- 7,5 %	+ 2,0 %	+ 1,1 %
Ciclo 3	- 14,1 %	- 1,7 %	+ 0,1 %	+ 0,1 %

TABELA 4 - Influência da Capacidade de Adsorção no Ciclo 2 na Conversão do Benzeno

CONVERSÃO	0,5 $M_{T2}$	0,8 $M_{T2}$	1,2 $M_{T2}$	1,5 $M_{T2}$
Ciclo 1	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Ciclo 2	+ 34,4 %	+ 46,8 %	- 30,3 %	- 48,4 %
Ciclo 3	+ 4,9 %	+ 4,9 %	- 19,8 %	- 65,6 %

TABELA 5 - Influência da Capacidade de Adsorção no Ciclo 3 na Conversão do Benzeno

CONVERSÃO	0,5 $M_{T3}$	0,8 $M_{T3}$	1,2 $M_{T3}$	1,5 $M_{T3}$
Ciclo 1	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Ciclo 2	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Ciclo 3	+ 8,7 %	+ 10,6 %	- 44,6 %	- 83,6 %

A influência dos parâmetros cinéticos  $E_d$  e  $k_d^\circ$  é observada em todos os ciclos. Já as alterações na capacidade de adsorção de veneno,  $M_T$ , que tem um dado valor para cada ciclo, são sentidas principalmente no ciclo onde seu valor foi modificado. Assim, com relação aos parâmetros

cinéticos, observa-se que o modelo é mais sensível a variações na energia de ativação para o envenenamento do catalisador. De um modo geral, pode-se considerar que a capacidade de adsorção de veneno tem um efeito maior sobre os resultados do modelo do que a energia de ativação para o envenenamento. Analisando-se o ciclo no qual alterou-se o valor de  $M_T$ , teremos uma grande variação na conversão final deste ciclo, sendo o efeito menor nos demais ciclos. Este parâmetro é de difícil determinação experimental, e traz consigo um grande grau de incerteza. Deste modo, o modelo de capacidade de adsorção de veneno variável ( $M_T$ ), é mais sensível a alterações:

- na capacidade de adsorção de veneno,
- na energia de ativação para o envenenamento do catalisador, e
- no fator pré-exponencial, respectivamente.

Na Figura 1 mostra-se uma das telas de saída do simulador com as curvas simuladas de conversão de benzeno contra o tempo em segundos (linha contínua), e dados experimentais (retângulos) obtidos por Porto (1993). De um modo geral, podemos observar que:

- o modelo prevê quali e quantitativamente o comportamento do reator catalítico no primeiro ciclo, a 70 °C;
- nos demais ciclos, a 115,5 e 200 °C (ciclos 2 e 3), respectivamente, o modelo descreve bem o comportamento da conversão, mas apenas qualitativamente; Nos ciclos 2 e 3 os resultados de conversão são superestimados.

Estes resultados indicam certas limitações no modelo utilizado, bem como a capacidade de se prever precisamente a condição de desativação do leito ao final do primeiro e segundo ciclos. Além disso, o modelo considera que a superfície do catalisador é homogênea, ou seja, que todos os sítios têm a mesma capacidade de adsorção. Sabe-se, no entanto (Porto, 1993), que o catalisador de níquel também está sujeito a sulfetação interna ("bulk") além de adsorver compostos de enxofre tais como tiofeno e 1-propanotiol. Alguns sítios podem ainda conter maior capacidade de promover a reação do que outros, refletindo características de heterogeneidade da superfície do catalisador. Deste modo, o modelo considerando todos os sítios homogêneos, acaba superestimando a conversão dos ciclos 2 e 3.

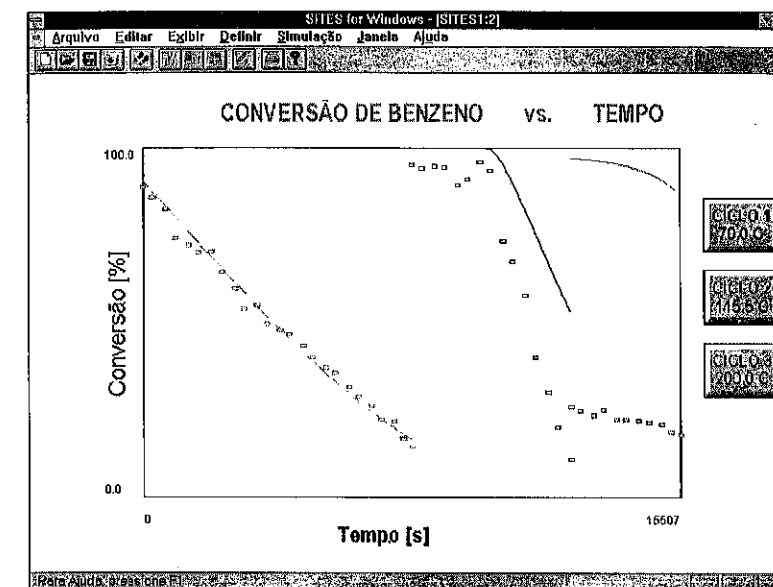


Fig. 1 - Tela do simulador com os resultados de conversão de benzeno contra o tempo de envenenamento (em segundos), e dados experimentais (retângulos) obtidos por Porto (1993)

#### 5. CONCLUSÕES

Quanto à sensibilidade do modelo, os parâmetros que provocam maiores alterações nos resultados de conversão do benzeno para ciclohexano são, respectivamente:

- Capacidade de adsorção de veneno,  $M_T$ ,
- Energia de ativação de envenenamento,  $E_d$ , e
- Fator pré-exponencial,  $k_d^0$ .

A análise de sensibilidade paramétrica é importante para a avaliação da importância relativa dos parâmetros sobre o modelo proposto e, em última instância para a avaliação (validação) do próprio modelo.

Comparados aos dados experimentais obtidos por Porto (1993), o modelo apresenta resultados muito bons, principalmente levando-se em

conta que todos os parâmetros foram obtidos experimentalmente, e de forma independente, e que o modelo não possui nenhum parâmetro ajustável. No primeiro ciclo (70 °C) os resultados são praticamente coincidentes com os dados experimentais. Já no segundo e terceiro ciclos, o modelo descreve bem apenas o comportamento qualitativo do reator catalítico, prevendo inclusive o plateau de conversão.

Quanto ao modelo utilizado, sua maior deficiência é o fato de considerar a superfície do catalisador como sendo homogênea, indicando que todos os sítios possuem a mesma atividade e capacidade de envenenamento. Esta simplificação acarreta um desvio nas curvas de conversão para os ciclos 2 e 3, que na realidade deveriam apresentar valores menores de conversão. Sendo o catalisador heterogêneo, os sítios mais ativos são os que desativariam mais rapidamente, restando os sítios menos ativos para promover a reação.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992
2. KEHOE, J.P.G. e BUTT, J.B. Kinetics of Benzene Hydrogenation by Supported Nickel at Low Temperature, J. Appl. Chem. Biotechnol. 1972, 22, 23
3. KRUGLINSKI, D.J., Explorando VISUAL C++, Campus, Rio de Janeiro, 1994
4. MEGIRIS, C.E. Effects of Poisoning on the Dynamics of Fixed Bed Reactors: Temperature-Increased Reactor Operation, PhD Dissertation, Northwestern University, Evanston, IL, USA, 1987
5. PORTO, L.M. Co-Desctivation of a Fixed Bed Reactor. Poisoning of a Nickel/Kieselguhr Catalyst, PhD Dissertation, Northwestern University, Evanston, IL, USA, 1993
6. PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T., Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge, 1990
7. SHAMMAS, N., Programando em VISUAL C++ para Windows, Berkeley, Rio de Janeiro, 1994

#### REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPOSTADOS EM ALUMINA: MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DOS PERFIS DE REDUÇÃO

. Alexandre Raymundo<sup>1</sup>  
 . José Mansur Assaf<sup>2</sup>  
 . Luiz Fernando de Moura<sup>2</sup>

#### RESUMO

Realizou-se um estudo da técnica de Redução a Temperatura Programada [TPR], na caracterização de catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Inicialmente, analisou-se a influência dos parâmetros do processo de redução nos perfis de TPR (taxa de aquecimento, concentração de H<sub>2</sub> na mistura redutora e massa de amostra no reator). Realizou-se a modelagem matemática do processo de redução e a simulação dos perfis, adaptando-se um modelo utilizado para TPD. Os perfis de redução resultantes da simulação apresentaram comportamento coerente com os obtidos experimentalmente.

#### ABSTRACT

A study about Programmed Reduction Temperature in the characterization of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is presented. The influence of the reduction process parameters in the reduction profiles was analyzed (heating rate, H<sub>2</sub> concentration in the carrier gas and catalyst mass). A theoretical analysis for the reduction process and the simulation of the profiles is presented, with the adaptation of a TPD model. The resulting profiles were similar to the experimental ones.

#### 1. INTRODUÇÃO

A técnica de TPR é uma das mais importantes na caracterização de catalisadores metálicos. Ela possui um campo muito grande de aplicações, pois a única exigência que se faz é que a amostra seja redutível. Na caracterização de catalisadores heterogêneos sólidos, a TPR tem sido largamente utilizada para materiais metálicos suportados, como por exemplo catalisadores de NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e

<sup>1</sup> Engenheiro Químico/UFSCar

<sup>2</sup> Prof. Adjunto-DEQ/UFSCar

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A técnica consiste na redução de um óxido metálico pela passagem de uma mistura de gases contendo hidrogênio. A temperatura do sistema é variada linearmente em função do tempo e a variação da concentração de  $\text{H}_2$  é acompanhada por um Detector de Condutividade Térmica. O consumo de  $\text{H}_2$  é registrado em função da temperatura, obtendo-se assim uma série de picos, cada um representando um processo de redução distinto. A posição de cada pico no perfil é associada à natureza química do componente e a área sob os mesmos reflete a concentração do metal na superfície do sólido.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da técnica de Redução a Temperatura Programada na caracterização do catalisador  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Desenvolveu-se em duas etapas: (i) Estudo da influência das variáveis de operação (concentração de gás na mistura, taxa de aquecimento, vazão da mistura redutora e massa de amostra) no processo de redução, relacionando-as com os diferentes resultados obtidos[3]; (ii) Modelagem matemática do processo de Redução a Temperatura Programada e simulação dos espectros de redução, adaptando-se um modelo utilizado para a Dessorção à Temperatura Programada (TPD).

## 2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS PERFIS DE REDUÇÃO

Para a simulação dos perfis de redução utilizou-se a modelagem proposta por RIECK e BELL[1] para a técnica de Dessorção à Temperatura Programada (TPD), adaptando-se a condição inicial e o termo reacional ao processo de Redução a Temperatura Programada. A condição inicial admite, diferentemente da TPD, que a concentração na superfície do catalisador, no instante inicial, é igual à concentração do gás redutor na mistura:

$$C = C_{\text{gás}}|_{t=0}, \text{ para } r = R_p \quad [1]$$

O termo reacional no processo de TPR considera que o gás redutor adsorve na superfície do catalisador, reagindo, com conseqüente diminuição da concentração do mesmo:

$$P_s \frac{\partial \theta}{\partial t} = -K C \theta \quad [2]$$

O sistema de equações diferenciais parciais resultante foi discretizado pelo Método Implícito de Diferenças Finitas[2]. O termo cinético,

representado pela equação (2), envolve duas variáveis:  $C$  e  $\theta$ . O balanço material resulta em um sistema tridiagonal, em cuja resolução utilizou-se Substituições Sucessivas com Relaxação e o Método da Eliminação de Gauss. Para os termos diferenciais de primeira ordem envolvendo posição, utilizou-se diferenças centrais, e para os termos envolvendo tempo, diferenças para trás.

## 3. EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação por umidificação incipiente, com solução impregnante de nitrato de níquel na concentração de 1,0 M e  $\gamma$ -alumina (Degussa) com granulometria entre 0,21 e 0,71mm. Os precursores foram calcinados em atmosfera oxidante, a 853K durante 5 horas, com uma velocidade de aquecimento de 10K/min. As variáveis estudadas na TPR foram a concentração de hidrogênio na mistura redutora de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (2% e 5%), taxa de aquecimento (10, 15 e 30K/min) e quantidade de amostra no reator (50, 150 e 300 mg). Antes de entrar no equipamento, a mistura redutora passava por um filtro de  $\text{O}_2$  (partículas de  $\text{MnO}$ ), com a finalidade de reduzir ao máximo o teor de oxigênio na mesma[3].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. ETAPA EXPERIMENTAL [3]

Por Difração de Raios-X verificou-se que o catalisador utilizado neste trabalho apresentava-se basicamente como aluminato de níquel, resultante da forte interação entre o metal e o suporte [3].

Obteve-se para todos os perfis de TPR um único pico, com um máximo acima de 973K, como consequência do aluminato ser termicamente bastante estável. Na Figura 1, observa-se a influência da taxa de aquecimento nos perfis de redução obtidos para o catalisador  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : taxas menores levam o máximo a se deslocar para temperaturas mais baixas, aumentando sua intensidade.

Se admitirmos que a constante cinética obedece o modelo de Arrhenius e que há uma relação linear entre a temperatura e o tempo, temos a seguinte relação:

$$k = k_0 \exp [-E / R (T_0 + \beta t)]$$

[3]

Assim, um aumento em  $\beta$  causa um conseqüente aumento em  $k$ , com acréscimo do consumo de hidrogênio por unidade de tempo, aumentando a intensidade dos espectros e levando o máximo a acontecer em tempos menores. Estes resultados estão de acordo com a literatura[6].

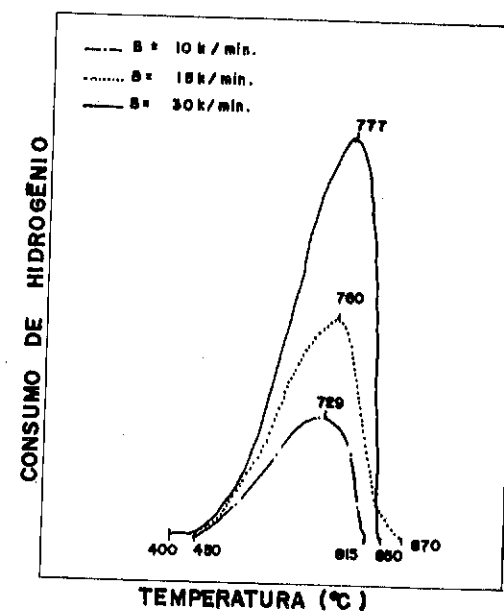


Figura 1 - Influência da taxa de aquecimento nos perfis de redução;  
 $Q = 300 \text{ ml/min}$ ,  $\text{Conc. H}_2 = 5\%$ ,  $m = 0,150 \text{ g}$

A Figura 2 apresenta a influência da variação da concentração de hidrogênio na mistura redutora nos perfis de TPR obtidos experimentalmente. Observou-se uma diminuição na temperatura de máximo com o aumento da concentração de hidrogênio na mistura. Isto se deve a um aumento no gradiente de concentração de  $\text{H}_2$  dentro dos poros, aumentando o fluxo de gás e facilitando o processo de redução. As áreas se mantiveram constantes, pois o número de sítios metálicos independe da variação da concentração do gás.

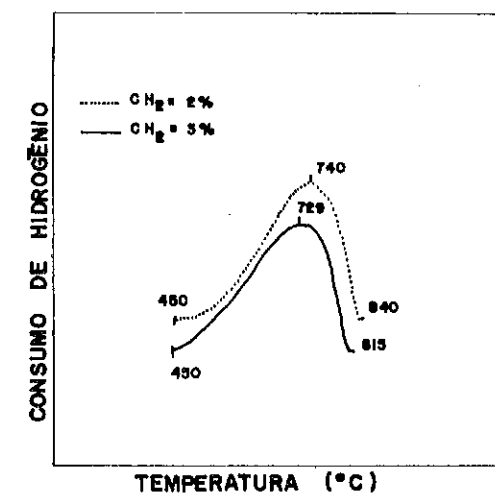


Figura 2 - Influência da concentração de gás redutor nos perfis obtidos;  
 $Q = 300 \text{ ml/min}$ ,  $\beta = 10 \text{ K.min}^{-1}$ ,  $m = 0,150 \text{ g}$

A influência da variação da massa de amostra contida no reator pode ser verificada através da Figura 3, onde se observa que com o aumento da massa de catalisador, ocorreu um aumento na área sob a curva devido à maior quantidade de sítios metálicos disponíveis. A temperatura de máximo se mostrou praticamente constante, variando muito pouco em torno de um valor médio de  $735^\circ\text{C}$ .

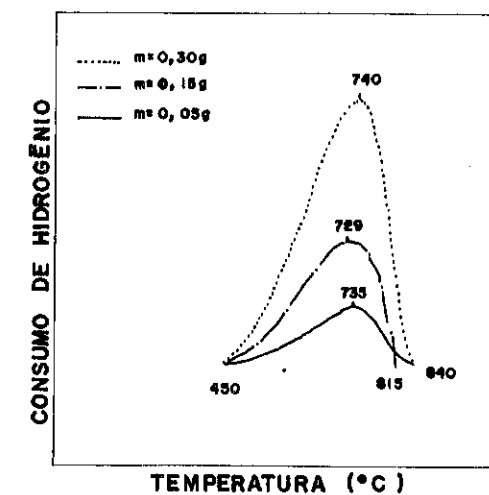


Figura 3 - Variação da massa de amostra no reator



#### 4.2. ETAPA DE SIMULAÇÃO

O comportamento das curvas de TPR previstas pela simulação é comparada a seguir com as curvas experimentais. Para tanto, considerou-se uma mistura de H<sub>2</sub> com gás inerte passando por um catalisador genérico poroso de Ni suportado. Utilizou-se, para os parâmetros cinéticos do processo, valores fixados com base em dados de literatura [1,5,7]. Os resultados das simulações, apresentados nas figuras 4, 5 e 6 confirmam os resultados obtidos experimentalmente, apontando a adequação do modelo para previsão do comportamento de análises por TPR.

A figura 4 apresenta a curva obtida do modelo pela variação da taxa de aquecimento

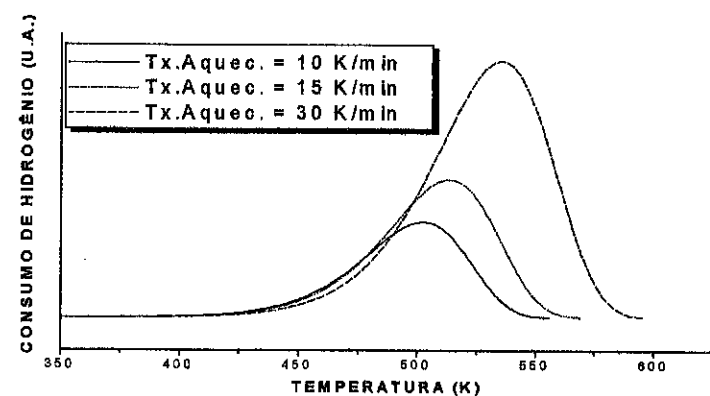


Figura 4 - Simulação da variação da taxa aquecimento na redução.

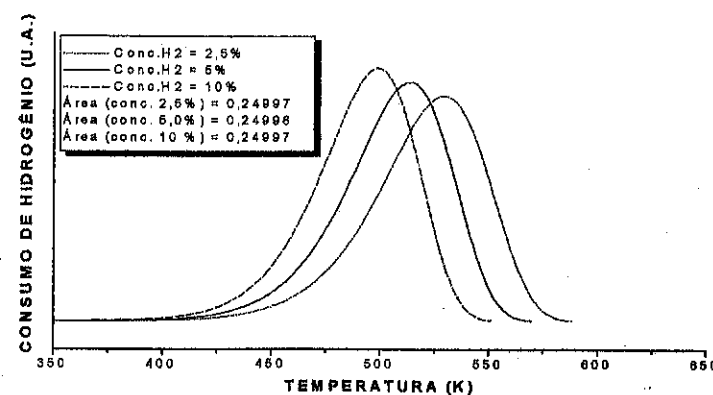


Figura 5 - Simulação da variação da conc. de H<sub>2</sub> no processo de redução

A Fig. 5 apresenta a simulação da variação da concentração de H<sub>2</sub> no processo de redução. Observa-se que o resultado teórico é consistente com o experimental (Fig. 2), tanto em relação ao comportamento da temperatura de máximo como em relação à área sob as curvas.

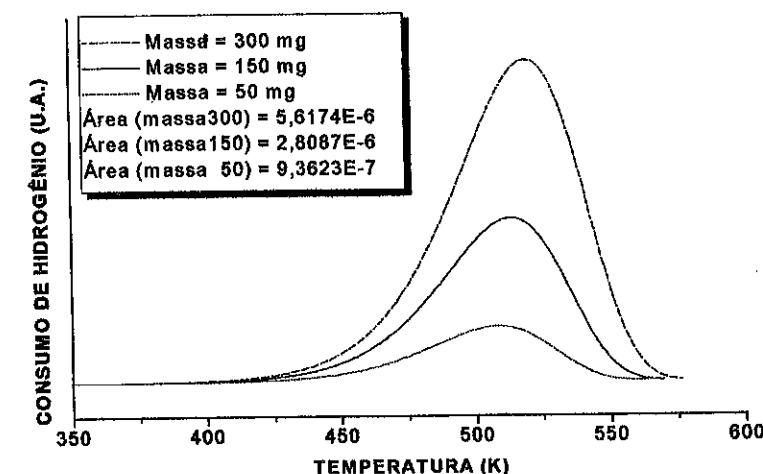


Figura 6 - Simulação da variação da massa de amostra no processo

A Fig. 6 apresenta o comportamento das curvas teóricas variando-se a massa de amostra contida no reator. Verifica-se um resultado teórico consistente com o obtido experimentalmente (Figura 3). Um aumento da massa de amostra resultou em um aumento na área embaixo da curva, como esperado.

#### 5. CONCLUSÕES

Realizada a variação experimental dos diferentes parâmetros operacionais da técnica de Redução à Temperatura Programada, como a taxa de aquecimento, a concentração de hidrogênio na mistura redutora e a massa de amostra contida no reator, o comportamento da temperatura de máximo e das áreas sob as curvas apresentou-se de acordo com o esperado, quando comparados com dados presentes na literatura. As modificações realizadas no modelo de TPD, tanto na condição inicial como no termo reacional, bem como as hipóteses e simplificações assumidas, mostraram-se corretas e eficientes para a adoção desta modelagem na simulação dos perfis de TPR. O método utilizado mostrou-se eficiente na predição de curvas de redução, principalmente por levar em conta a existência de um leito catalítico poroso.

## 6. NOMENCLATURA

C	Concentração atual de hidrogênio
C <sub>gás</sub>	Concentração do gás na fase gasosa
E	Energia de Ativação
k	Constante de velocidade
k <sub>0</sub>	Fator pré-exponencial
R	Constante dos gases
R <sub>p</sub>	Raio da partícula
r	Posição radial
T <sub>F</sub>	Temperatura final
T <sub>0</sub>	Temperatura inicial
t	Tempo
V	Volume morto
β	Taxa de aquecimento
ρ <sub>s</sub>	Concentração de sítios de adsorção em uma partícula
θ	Fração de cobertura dos sítios de adsorção

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] RIECKE, R.K. e BELL, A.T.; J.Catalysis. 85, pgs 143-153
- [2] CARNAHAN, B; LUTHER, H.A.; WILKES, J.-Applied Numerical Methods - John Wiley & Sons Inc., 1969, pgs. 441-446
- [3] RAYMUNDO, A.; MOURA, L.F. e ASSAF, J.M.- Anais do 10° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, vol. 2, 957-961, s. Paulo, 1994
- [4] CIOLA, R.;- "Fundamento de catálise"- Moderna, S.Paulo, 1981
- [5] DEMMIN, R.A., GORTE, R.J. - J. Catal., 90, 32-39 (1984).
- [6] FALCONER, J.L., SCHWARZ, J.A.; - Catal.Rev. -Sci.Eng.,25(2), pp.141-227 (1983)
- [7] MONTE, D.A.M, BAIKER,A.; - J. Catal., 83, pp 323-335, 1983

## ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE DE GRUPOS OH NÃO EQUIVALENTES NA ZEÓLITA HY

• Pierre Mothé Esteves<sup>1</sup>  
 • Mauro B. de Amorim<sup>2</sup>  
 • Cláudio José A. Mota

## Resumo

O método semi-empírico MNDO foi aplicado ao estudo da estrutura eletrônica do sítio ácido da zeólita HY usando como modelo uma unidade sodalita e um prisma hexagonal. Foi estudada a estabilidade relativa dos grupos OH nos vários tipos de átomos de oxigênio estruturais (átomos O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>4</sub>, segundo convenção cristalográfica).

A ordem de estabilidade obtida foi a seguinte: O<sub>3</sub>H > O<sub>2</sub>H > O<sub>1</sub>H > O<sub>4</sub>H

Esta ordem está parcialmente de acordo com resultados experimentais de difração de neutrons que sugerem a seguinte ordem de estabilidade: O<sub>3</sub>H > O<sub>1</sub>H > O<sub>2</sub>H > O<sub>4</sub>H

A discrepância entre os valores das energias de estabilização dos sítios O<sub>3</sub>H e O<sub>2</sub>H com relação aos dados experimentais pode ser explicada pela existência de campos eletrostáticos dentro da cavidade sodalítica que não foram completamente considerados no cálculo. Os sítios O<sub>1</sub>H e O<sub>2</sub>H no modelo escolhido, por estarem voltados para dentro da cavidade sodalítica, são afetados pela presença de campos eletrostáticos gerados pelos átomos que compõem a estrutura cristalina. Os sítios O<sub>1</sub>H e O<sub>4</sub>H, entretanto, não estão submetidos a praticamente nenhum campo eletrostático, uma vez que se encontram na superfície externa do "cluster" utilizado. Conclui-se então, que a inclusão dos campos eletrostáticos nos cálculos é muito importante, de modo a se obter resultados confiáveis.

Os cálculos mostraram que o sítio O<sub>1</sub>H é mais estável do que o O<sub>4</sub>H, o que é de grande interesse, uma vez que estes são os sítios passíveis de reação com hidrocarbonetos. Isto ocorre devido ao ângulo do sítio O<sub>1</sub>H ser menor do que o do O<sub>4</sub>H levando a uma melhor acomodação do próton na estrutura cristalina, o que está de acordo com os resultados experimentais. Este resultado leva a crer que, na proposição de mecanismos de reação com ajuda nucleofílica por parte da zeólita, deva ser considerada a não equivalência dos sítios de adsorção.

## Abstract

The semi empirical method MNDO was applied to the study of the electronic structure of the acid site of the HY zeolite using a finite cluster composed of a sodalite unit and an hexagonal prism (D6r). The relative stability of bridging OH groups was studied in the several kinds of structural oxygen atoms (O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and O<sub>4</sub>, according to crystallographic convention).

The order of stability was: O<sub>3</sub>H > O<sub>2</sub>H > O<sub>1</sub>H > O<sub>4</sub>H

This order is partially in agreement with the experimental results of electron diffraction which indicated the following order of stability: O<sub>3</sub>H > O<sub>1</sub>H > O<sub>2</sub>H > O<sub>4</sub>H

1. NPPN/UFRJ  
 2. PETROBRAS -CENPES

The discrepancy in the stabilization energy of the  $O_3H$  and  $O_2H$  relative to the experimental data can be explained by the existence of strong electrostatic fields in the crystal that were not completely considered in the calculation. The cluster used takes into account electrostatic fields in the energies of  $O_2H$  and  $O_3H$  sites, because they are directed to within the sodalitic cage, where these fields are generated by the presence of the atoms of the structure. The  $O_1H$  and  $O_4H$  acid sites, meanwhile, are not submitted to almost no field as, according to the model used, they are in the external surface of the cluster. Then, one can conclude that the inclusion of the electrostatic fields in the calculations is desired to obtain reliable results.

The calculations showed that the  $O_1H$  acid site is more stable than the  $O_4H$  site. These sites are the ones involved with hydrocarbons reactions. The higher stability of the  $O_1H$  is due to the smaller  $SiOAl$  angle relative to the  $O_4H$  site, in agreement with the experimental results. This result indicates that mechanisms of reactions should consider that the proton is found in the hexagonal prism ( $O_1H$  site) and, if there is nucleophilic assistance by the zeolite, it should be considered the non equivalence of the adsorption sites.

### Introdução

O estudo de zeólitas ácidas com estrutura faujasítica têm crescido, recentemente, devido ao seu uso em processos industriais, principalmente, na indústria de petróleo<sup>(1)</sup>.

A acidez de zeólitas deve-se, principalmente, à existência de sítios ácidos de Brønsted que são formados devido à inclusão de átomos de alumínio na rede cristalina<sup>(1,2)</sup> (figura 1).

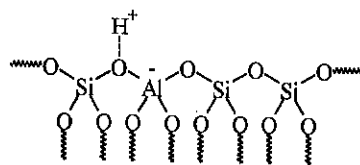


Figura 1: Sítio de Brønsted, um dos principais responsáveis pela acidez em zeólitas

Estes materiais cristalinos apresentam em sua estrutura átomos de oxigênio não equivalentes estruturalmente, o que leva a formação hipotética de sítios ácidos de Brønsted com diferentes propriedades catalíticas. No caso da faujasita existem quatro tipos cristalograficamente diferentes de oxigênio denominados, segundo convenção cristalográfica,  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$ <sup>(3)</sup> (figura 2).

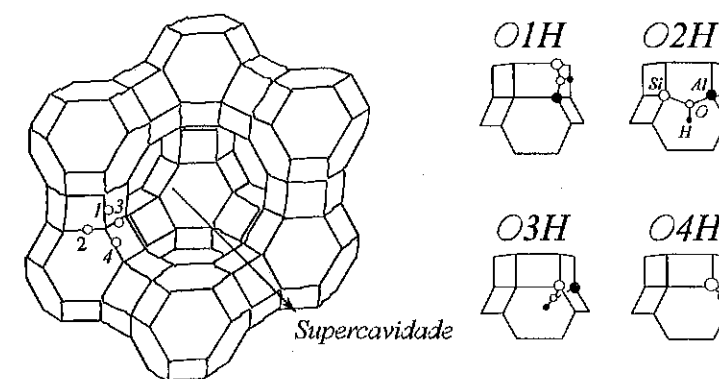


Figura 2: Os 4 tipos diferentes de sítio ácido na faujasita.

A figura 2 mostra que os quatro átomos de oxigênio diferenciam-se pelo seu ambiente químico. Os átomos  $O_2$  e  $O_3$  estão direcionados para o interior da cavidade sodalítica e os átomos  $O_1$  e  $O_4$  para a supercavidade. Estes últimos são, aparentemente, os principais responsáveis pela atividade catalítica, já que a maioria dos hidrocarbonetos não penetra na cavidade sodalítica.

Geomericamente os sítios ácidos diferenciam-se não apenas pelo ambiente químico, mas também pelo ângulo de ligação  $SiO_{(H)}Al$ . Os sítios  $O_1H$  e  $O_3H$  apresentam ângulos relativamente menores ( $110^\circ$ ) do que os sítios  $O_2H$  e  $O_4H$  ( $160^\circ$ )<sup>(4)</sup>.

Cálculos teóricos utilizando métodos de orbitais moleculares (OM)<sup>(5,6)</sup> e campos de força<sup>(7,8)</sup> têm sido utilizados para estudar os vários tipos de sítios ácidos de Brønsted em zeólitas faujasíticas. Nos cálculos de química quântica simula-se o sítio ácido com modelos finitos ("clusters"), geralmente dos tipos 1 ou 2 (figura 3).

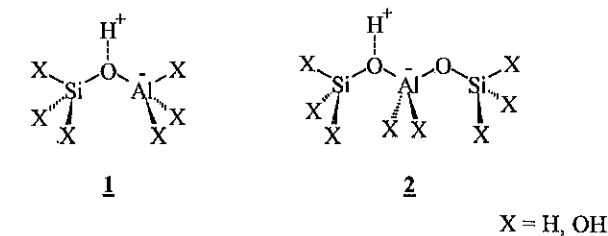


Figura 3: Modelos finitos ("clusters") utilizados para representar os sítios ácidos

Estes modelos, apesar de fornecerem informações valiosas a respeito do comportamento químico do sítio ácido, apresentam como principal desvantagem a não consideração de efeitos reais, tais como rigidez e campos eletrostáticos, que são associados à estrutura cristalina.

Os estudos de minimização de energia da rede cristalina usando funções potenciais clássicas (campos de força), apesar de considerarem, para fins de cálculo, toda a estrutura da célula unitária e mostrarem bons resultados, não dão informações tão detalhadas quanto os cálculos de química quântica. Desta maneira, como não existe na literatura nenhum estudo a nível de OM em "clusters" maiores e mais representativos, surge a necessidade de cálculos desta natureza.

Neste trabalho foram realizadas simulações de OM, a nível semi-empírico com o método MNDO<sup>(9)</sup>, dos vários possíveis sítios ácidos em um "cluster" mais representativo da estrutura da zeólita, composto de um prisma hexagonal e uma unidade sodalítica, de modo a estudar a sua estrutura eletrônica, energética do sistema, frequências vibracionais e acidez, caracterizada pela carga no átomo de hidrogênio do sítio de Brønsted.

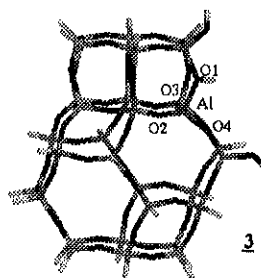


Figura 4: Modelo utilizado para realizar os cálculos MNDO

#### Cálculos

A partir dos dados cristalográficos da zeólita HY, relatados na literatura<sup>(44)</sup>, construiu-se o "cluster" **3**, representado na figura 4. Para efeitos de simplificação do cálculo e interpretação dos resultados, foi considerado somente um átomo de alumínio no "cluster". As terminações da estrutura foram feitas através de ligações com átomos de hidrogênio. A estrutura foi otimizada por processo de minimização de energia em mecânica molecular, utilizando o campo de força MMX<sup>(10)</sup>, até que a estrutura ficasse coerente com a geometria experimental. A estrutura resultante deste cálculo foi então utilizada como dado de entrada para o cálculo semi-empírico utilizando o pacote MOPAC 6.0 e uma estação de trabalho RS6000. A estrutura só foi considerada otimizada, a nível semi-empírico, quando a norma do gradiente do cálculo estivesse menor do que 0,2 Kcal/Å<sup>2</sup>. A partir da estrutura resultante deste cálculo, construiu-se as várias estruturas com sítios de Brønsted não equivalentes entre si. Cada sistema teve sua geometria novamente otimizada, a nível semi-empírico, sem qualquer restrição geométrica. A condição de otimização de geometria foi a mesma feita anteriormente. Após os sistemas terem sido otimizados, foi realizado os cálculos das ordens de ligação da estrutura e das frequências vibracionais pelo método oferecido como opção padrão no programa.

#### Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o sistema **3** estão listados nas tabelas 1 (energias relativas), 2 (parâmetros geométricos) e 3 (cargas e frequências de vibração).

Tabela 1: Energias relativas (teóricas) e fator de ocupância (experimental) para as hidroxilas não equivalentes na zeólita HY.

sítio	Energias Relativas (Kcal/mol)			
	este trabalho (MNDO)	Schröder (Mec. Molcc.) <sup>(7)</sup>	Dubsky <sup>(5)</sup> (CNDO/2)	Expt. <sup>(46)</sup> (fator ocupância)
O <sub>1</sub> H	3.2	1.3	1.7	27
O <sub>2</sub> H	2.6	4.7	9.3	0
O <sub>3</sub> H	0.0	0.0	0.0	32
O <sub>4</sub> H	5.3	5.7	13.9	0

Tabela 2: Parâmetros geométricos obtidos pelo cálculo MNDO

sítio	MNDO (este trabalho)				Expt. <sup>(46)</sup>	
	r <sub>Al-O</sub> (Å)	r <sub>Si-O</sub> (Å)	r <sub>OH</sub> (Å)	∠L-OH (%)	<r <sub>T-O</sub> > (Å)	<∠TOS> (°)*
O <sub>1</sub> H	1.90	1.72	0.941	92.4	1.653	138.6
O <sub>2</sub> H	1.87	1.72	0.943	92.4	1.634	147.4
O <sub>3</sub> H	1.90	1.73	0.943	92.4	1.663	139.7
O <sub>4</sub> H	1.86	1.72	0.942	92.4	1.623	145.3

\* T=Si, Al

\*\* valores entre chaves referem-se à médias

Tabela 3: Propriedades eletrônicas e frequências vibracionais calculadas pelo MNDO

sítio	MNDO		Schröder <sup>(7)</sup>	CNDO/2 <sup>(5)</sup>	Obs. <sup>(11)</sup>	
	q <sub>H</sub>	q <sub>O</sub>	ν (cm <sup>-1</sup> )	ν (cm <sup>-1</sup> )	ν (cm <sup>-1</sup> )	
O <sub>1</sub> H	+0.2427	-0.5302	4049	3772	4652	3783
O <sub>2</sub> H	+0.2425	-0.5188	4029	3702	4450	-
O <sub>3</sub> H	+0.2417	-0.5539	4032	3736	4629	3690
O <sub>4</sub> H	+0.2430	-0.5138	4039	3751	4445	-

A estabilidade dos sítios, calculada neste trabalho, observa a seguinte ordem:

$$O_3H > O_2H > O_1H > O_4H$$

Experimentalmente<sup>(4)</sup>, assim como em outros cálculos teóricos<sup>(5,7,8)</sup>, a ordem observada é a seguinte:

$$O_2H > O_1H > O_3H > O_4H$$

A discordância entre os cálculos para o "cluster" do tipo **3** e os resultados experimentais pode ser explicada pela existência de campos eletrostáticos dentro da estrutura que não foram completamente considerados neste cálculo. No modelo **3**

os sítios  $O_2H$  e  $O_3H$ , localizados dentro da estrutura sodalítica, estão submetidos a campos eletrostáticos gerados pela presença dos átomos da estrutura cristalina. Os sítios  $O_1H$  e  $O_4H$ , entretanto, não estão submetidos a praticamente nenhum campo, pois estes sítios encontram-se na superfície externa do "cluster" 3, onde não há nenhum átomo frontal que pudesse exercer algum tipo de efeito eletrostático. Portanto, este modelo diferencia eletrostaticamente os sítios  $O_3H$  e  $O_2H$  (voltados para o interior da cavidade sodalítica) dos sítios  $O_1H$  e  $O_4H$  (voltados para a supercavidade) que resulta em efeitos de estabilização diferenciados. A presença dos campos eletrostáticos estabilizam muito mais os sítios  $O_3H$  e  $O_2H$  do que os  $O_1H$  e  $O_4H$  (observado pela tabela 1), o que possivelmente ocorre pela interação dos prótons com centros negativos (átomos de oxigênio da cavidade sodalítica), resultando num processo de estabilização de interação a longa distância. Isto mostra que a consideração de efeitos eletrostáticos é muito importante em cálculos envolvendo zeólitas e sólidos de uma maneira geral, já que este pode ser um efeito diferencial, dependendo da localização no interior do cristal.

Os resultados obtidos por Dubsy *et al.*<sup>(5)</sup> concordam com o experimento, possivelmente, devido ao fato destes cálculos não considerarem nenhum efeito eletrostático. Desta maneira, elimina-se sistematicamente os campos eletrostáticos, estudando-se apenas o efeito da natureza do sítio. Entretanto, deve-se ressaltar que, em uma zeólita real, o ambiente químico dos sítios ácidos é um efeito diferencial, que pode fazer um sítio se comportar diferentemente do outro, como pode ser observado nos valores de frequência de estiramento OH. Os resultados obtidos utilizando campos de força são os mais apropriados para considerar todos os efeitos da estrutura zeolítica, uma vez que se pode utilizar toda a estrutura da célula unitária para considerar os efeitos devido à estrutura cristalina. Entretanto, estes métodos não dão informações tão abrangentes quanto os cálculos de mecânica quântica oferecem, sendo portanto de uso relativamente limitado.

Entretanto é possível comparar sítios submetidos ao mesmo tipo de ambiente tal como os pares  $O_2H-O_3H$  e  $O_1H-O_4H$ . Pode-se observar que os sítios com menor ângulo de ligação  $SiO_{(H)}Al$  ( $O_1H$  e  $O_3H$ ) são mais estáveis com relação aos sítios de mesmo grupo ( $O_4H$  e  $O_2H$ , respectivamente). Isto está de acordo com resultados de cálculos *ab initio*<sup>(6)</sup> em que o ângulo ideal para o sistema  $SiO_{(H)}Al$  é de  $127^\circ$  e quanto maior este ângulo, menor a estabilidade do sistema.

O cálculo mostra que o sítio  $O_1H$  é mais estável do que o sítio  $O_4H$  por cerca de 2 Kcal/mol. Estes sítios são muito importantes, pois grande parte das reações de interesse acontece na supercavidade, envolvendo estes dois sítios ácidos. Esta diferença de energia entre a adsorção de um próton nestes dois sítios é um ponto interessante, já que vários mecanismos propostos envolvem átomos de oxigênio não necessariamente equivalentes. Um desses mecanismos é o de troca H-D entre metano e zeólitas. Tem sido proposto um mecanismo concertado em que o próton (deutério) é doado ao alceno ao mesmo tempo em que o deutério (próton) é "devolvido" à zeólita<sup>(11)</sup> (figura 5).

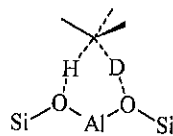


Figura 5: Mecanismo de troca H-D proposto na literatura

Para a zeólita Y, deve-se levar em conta que o próton (deutério) na zeólita estará no prisma hexagonal ( $O_1H$ ) e que o deutério será devolvido a um sítio vizinho ( $O_4H$ ), menos estável. Desta maneira, esta proposta mecanística envolve um processo endotérmico, e só será favorecido a altas temperaturas.

Da mesma forma, em todos os mecanismos onde for proposto ajuda nucleofílica da zeólita no estado de transição, deve-se levar em conta a não equivalência dos sítios de adsorção.

A tabela 2 mostra que as distâncias de ligação OH entre os diversos tipos de sítio são bem próximas e que as ordens de ligação OH são bastante altas e constantes indicando um alto caráter covalente da ligação OH.

Se for considerado que os prótons encontram-se apenas nos átomos de oxigênio  $O_1$  e  $O_3$ , pode-se observar, por estes cálculos, que as frequências de estiramento OH, expressa em número de onda, concordam qualitativamente com o experimento. A banda de baixa frequência é devida ao sítio  $O_3H$  e a de alta frequência ao sítio  $O_1H$ . É observado também uma diminuição da frequência de ligação OH com o aumento do ângulo  $SiO_{(H)}Al$  (figura 6), o que está de acordo com resultados *ab initio*<sup>(6)</sup>.

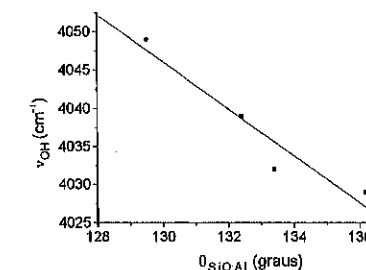


Figura 6: Dependência da frequência de estiramento da ligação OH com o ângulo de ligação  $SiOAl$

Quantitativamente, entretanto, as frequências de vibração foram mais altas do que as frequências experimentais por cerca de  $400\text{ cm}^{-1}$  e a separação entre as duas bandas ( $29\text{ cm}^{-1}$ ) mostrou-se muito menor do que a observada experimentalmente<sup>(12)</sup> ( $93\text{ cm}^{-1}$ ). Estas discrepâncias são devidas ao método utilizado (MNDO) superestimar o valor de constantes de força, assim como observado para cálculos CNDO/2. A pequena diferença de frequências de estiramento OH encontrada está de acordo com outros cálculos<sup>(5,7)</sup> que mostram que esta diferença é menor do que a observada experimentalmente. Uma possível explicação é o fato de campos eletrostáticos não estarem sendo verdadeiramente considerados, neste modelo, para o sítio  $O_1H$ . Desta forma, se tais campos estivessem sendo considerados, o ambiente em volta deste sítio mudaria, o que, provavelmente, aumentaria a sua frequência de estiramento OH.

#### Conclusões

O modelo utilizado para representar a zeólita HY, formado de uma unidade sodalítica e um prisma hexagonal, não é totalmente adequado para estudar as diferenças de energias entre os vários possíveis sítios ácidos uma vez que efeitos eletrostáticos são modelados incorretamente neste modelo. Estes efeitos diferenciam os sítios voltados para o interior da unidade sodalítica ( $O_3H$  e  $O_2H$ ), mais corretamente representados no seu ambiente eletrostático, dos sítios voltados para a supercavidade ( $O_1H$  e  $O_4H$ ), que encontram-se na superfície externa do "cluster", sofrendo pouca influência eletrostática. Desta maneira, a ordem de estabilidade prevista pelo método MNDO neste "cluster" ( $O_3H > O_2H > O_1H > O_4H$ ) não corresponde à ordem observada experimentalmente ( $O_3H > O_1H > O_2H > O_4H$ ). Entretanto é possível comparar os pares  $O_3H-O_2H$  e  $O_1H-O_4H$  entre si, uma vez que cada par está submetido ao mesmo tipo de ambiente eletrostático. Observa-se que, para cada par, o sítio de menor ângulo  $SiO_{(H)}Al$  é o sítio de maior estabilidade, o que concorda com resultados *ab initio*. No caso dos sítios voltados para a supercavidade ( $O_1H$  e  $O_4H$ ), observa-se que é mais provável que o sítio ácido seja encontrado no prisma hexagonal ( $O_1H$ ). Mecanismos de reação envolvendo ajuda nucleofílica pelo oxigênio da rede, devem considerar diferenças de energia de adsorção entre os sítios.

As frequências de estiramento da ligação OH foram calculadas e concordam qualitativamente com os dados experimentais. O valor absoluto das frequências, entretanto, são muito maiores do que as observadas experimentalmente, o que pode ser atribuído à superestimação de constantes de força por métodos NDO (CNDO/2, MNDO, etc). A diferença na frequência de absorção para as bandas foi menor do que a observada experimentalmente. Isto se deve, possivelmente, à presença de efeitos eletrostáticos no cristal que não são implementadas eficientemente no modelo. Observou-se também, que as frequências de estiramento da ligação OH decrescem com o crescimento do ângulo SiOAl, de acordo com resultados de cálculo *ab initio*.

A introdução de efeitos eletrostáticos parece ser indispensável na simulação real de efeitos eletrônicos e estruturais dos sítios ácidos em zeólitas Y.

#### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Alexandro Voronoff, Marco A. Petrovitch (DIPREX/Petrobrás) e Christian B. Eckaardt (SEGEQ/Petrobrás) pela utilização de seus computadores para realizar este trabalho. Gostaríamos de agradecer também a João O.A.M. Lins (DFQ/IQ/UFRJ) pelo fornecimento dos programas e a PETROBRAS pela permissão para publicar este trabalho. P.M.E. agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

#### Referências

- (a) Gianneto, G., *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, EdIT, Caracas (1989) (b) Ribeiro, F.R.; Rodrigues, A.E.; Rollman, L.D. e Naccache, C. (eds.), *Zeolites: Science and Technology*, Martins Nijhoff, Amsterdam (1984)
- Ward, J.W. *J.Catal.* (1968), 10, 34
- Meier, W.M.; Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2nd edn., Butterworth, Cambridge (1987).
- (a) Olson, D.H.; Dempsey, E.; *J.Catal.* (1969) 13, 221; (b) Mortier, W.J.; Pluth, J.J.; Smith, J.V. *J.Catal.* (1968) 45, 367; (c) Jiráček, Z.; Vratislav, V.; Bosacek, V. *Phys.Chem. Solids* (1980) 41, 1089; (d) Czjzek, M.; Jobic, H.; Fitch, A.N.; Vogt, T. *J.Phys.Chem.* (1992) 96, 1535
- Dubsky, J.; Beran, S.; Bosacek, V., *J.Molec.Catal.* (1979) 6, 321-6
- O'Malley, P.J. e Dwyer, J., *J. Phys. Chem.* (1988) 92, 3005-7
- Schröder, K.P.; Sauer, J.; Leslie, M.; Catlow, C.R.A.; Thomas, J.M., *Chem. Phys. Lett.* (1992) 188 (3,4), 320-25
- Kramer, G.J.; van Santen, R.A. *J.Am.Chem.Soc.* (1993) 115, 2887
- Dewar, M.J.S.; Thiel, W. *J.Am.Chem.Soc.* (1977) 99, 4907
- Gilbert, K.E., *Serena Software*, Bloomington, IN 47402, U.S.A.
- Kramer, G.J.; van Santen, R.A.; Emeis, C.A.; Nowak, A.K. *Nature* (1993) 363, 529
- Anderson, M.W.; Klinowski, J. *Zeolites* (1986) 6, 455

### SIMULAÇÃO DA DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA NA CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS DO TIPO PENTASIL

L.F. de Moura<sup>1</sup>, D. Cardoso<sup>2</sup>

#### Resumo

As curvas de Dessorção À Temperatura Programada de Amônia de uma zeólita ZSM-5 foram interpretadas com ajuda de modelo matemático. O modelo admite que a cinética é reversível e de primeira ordem, as partículas são porosas e esféricas e o leito comporta-se como reator de mistura ideal. O valor da difusividade intracristalina foi determinada experimentalmente, obtendo-se o valor de  $1,45 \times 10^{-4} \exp(-1,47 \times 10^4/RT)$  cm<sup>2</sup>/s. Os parâmetros cinéticos foram estimados através da curva obtida com uma taxa de 20 K/min e se ajustaram bem às obtidas com 10 e 30 K/min. O método clássico para estimativa da energia de ativação de dessorção forneceu um valor de 8 Kcal/mol enquanto que o previsto pelo modelo foi de 11,8 Kcal/mol, apontando o forte efeito da difusividade intracristalina na determinação de parâmetros cinéticos em zeólitas.

#### Abstract

Curves of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia on ZSM-5 zeolite were explained with the help of a mathematical model. This admits first-order reversible kinetics, spherical porous particles, and a bed with an ideal mixture reactor behavior. Intracrystalline diffusivity was experimentally determined and its value was found  $1,45 \times 10^{-4} \exp(-1,47 \times 10^4/RT)$  cm<sup>2</sup>/s. Kinetic parameters were estimated from the curve obtained with 20K/min rate and fitted well to the 10K/min and 30K/min ones. The classical method for estimation of activation energy of desorption furnished a value of 8 Kcal/mol while our model 11,8 Kcal/mol, showing the strong influence of crystalline diffusivity in kinetic parameters determination in zeolites.

#### 1. INTRODUÇÃO

Pesquisadores de diversas partes do mundo vêm tentando dar um tratamento quantitativo aos resultados obtidos por Dessorção à Temperatura Programada (1). A Sociedade de Catalise do Japão busca padronizar o DTP de amônia, envolvendo indústrias e universidades em trabalhos conjuntos (2). A interpretação dos resultados não é óbvia, muitas vezes necessitando de métodos numéricos relativamente elaborados para desconvoluir os registros da concentração em função da temperatura (termogramas). Neste trabalho pretende-se contribuir para

<sup>1</sup> Professor Assistente do Depto. de Eng. Química da Univ. Fed. de São Carlos  
<sup>2</sup> Professor Titular do Depto. de Eng. Química da Univ. Fed. de São Carlos

o uso da técnica na caracterização de zeólitas tipo pentasil (ZSM-5) através de um modelo matemático proposto por Demmin e Gorte (1), mostrando que muitas vezes o modelo clássico, proposto por Cvetanovic e Amenomiya (3), para determinação das energias de ativação de dessorção, pode levar a valores que não expressam os fortes efeitos da difusão intracristalina, notadamente em zeólitas (6).

## 2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Cvetanovic e Amenomyia(3) foram os primeiros a propor um modelo para a cinética de DTP e esse continua sendo a base dos estudos efetuados até hoje:

$$\frac{dq}{dt} = -k_d \cdot q + k_a \cdot C \cdot (1 - q) \quad [1]$$

Gorte(7) alterou essa formulação introduzindo o conceito do coeficiente de impacto  $s_0$  e do fluxo molar da teoria cinética dos gases ao termo de readsorção:

$$k_a = s_0 \cdot F \quad [2]$$

A constante cinética  $k_d$  obedece um modelo de Arrhenius:

$$k_d = k_0 \cdot \exp(-E_d/RT) \quad [3]$$

Demmin e Gorte(5) desenvolveram um modelo que além da cinética de dessorção leva em conta os efeitos difusivos dentro da partícula. Esse modelo consiste da equação cinética, do balanço diferencial de massa em uma partícula esférica e um leito de partículas comportando-se como um reator de mistura ideal. As equações são baseadas nos adimensionais representados pelas equações:

$$\theta = \frac{n}{n_0} \quad [4] \quad \eta = \frac{r}{R} \quad [5]$$

$$\tau = \frac{\beta}{T_f - T_0} t \quad [6] \quad v = \frac{C}{\rho n_0} \quad [7]$$

Resultando no seguinte conjunto de equações:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left( \frac{T_f - T_0}{\beta} \right) [\rho \cdot S_0 \cdot F \cdot v \cdot (1 - \theta)] \quad (\text{equação cinética}) \quad [8]$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \left( \frac{T_f - T_0}{\beta} \right) \left( \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p} \right) \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta^2 \frac{\partial v}{\partial \eta} \right) - \frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (\text{difusão intrapartícula}) \quad [9]$$

Com as seguintes condições iniciais:

$$\tau = 0 \quad \theta = 1 \quad [10] \quad \tau = 0 \quad v = 0 \quad [11]$$

E com as seguintes condições de contorno:

$$\eta = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial \eta} = 0 \quad [12]$$

$$\eta = 1 \quad \frac{\partial v}{\partial \tau} = \left( \frac{T_f - T_0}{\beta} \right) \left[ \left( \frac{-Q}{\varepsilon_L V_L} \right) v + \left( \frac{3(1 - \varepsilon_L)}{R^2 \varepsilon_L} \right) \left( -D_{ef} \frac{\partial v}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \right) \right] \quad [13]$$

A condição de contorno [12] leva em conta a simetria da partícula, enquanto que a [13] admite que fora da partícula o leito se comporta como um reator de mistura ideal.

Esse modelo foi discretizado por Diferenças Finitas e o sistema de equações resolvido por Substituições Sucessivas com Relaxação. As simulações foram efetuadas em micro computador através de programação em linguagem FORTRAN. Os parâmetros  $s_0$ ;  $k_0$  e  $E_d$  puderam ser estimados a partir de uma única curva de DTP, através de pesquisa em malha e refinando o resultado através de um algoritmo de Marquardt.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

O catalisador de referência utilizado foi preparado por Carvalho (6) com razão Si/Al 47, apresentando hábito prismático com valores

médios das arestas de 18,5µm x 5,8µm x 4,5µm determinados através de MEV. Utilizou-se para efeito de cálculo o raio da esfera equivalente (mesma razão área externa/volume que a partícula) com um valor de 6,6µm. O equipamento de DTP utilizado era semelhante ao utilizado por Cvetanovic e Amenomyia(4), equipado com detector de condutividade térmica e registrador potenciométrico e está mostrado na figura 1.

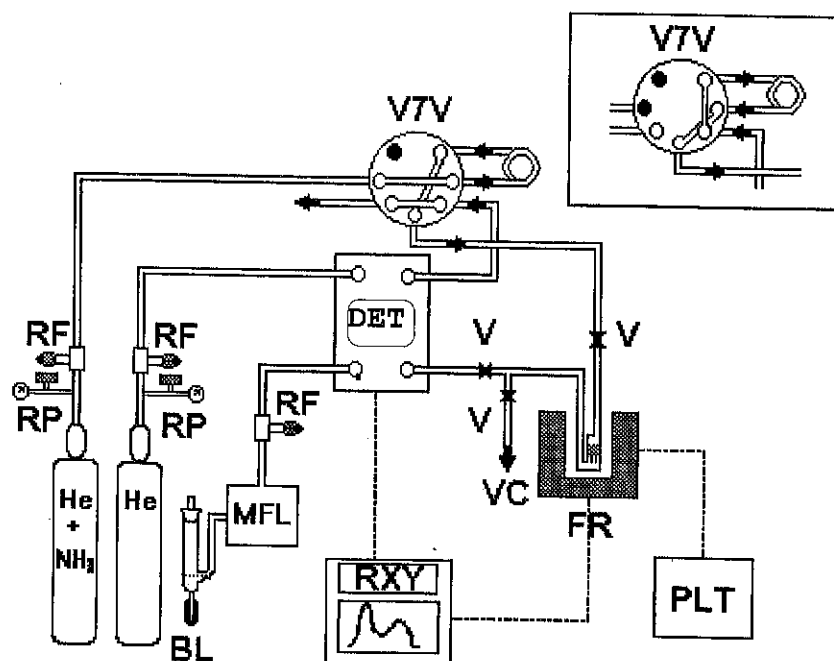


Figura 1. Esquema do equipamento para DTP: DET-Detector; FR-Forno; VC-Vácuo; PLT-Programador de temperatura; RXY- Registrador; V7V-Válvula de sete vias

A difusividade aparente foi determinada in situ, passando-se uma mistura 2,6% de amônia em hélio pelo catalisador até a saturação. Após esta, mudava-se o fluxo para hélio puro (100ml/min CNTP.) registrando-se o decaimento da concentração em função do tempo até o retorno à linha de base. As curvas obtidas foram integradas por partes com auxílio de um planímetro ajustando-se os resultados por regressão não linear ao modelo de difusão em coordenadas esféricas para regime variável (7):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_{ap} t}{R^2}\right) \quad [14]$$

O procedimento foi repetido para cinco temperaturas; 423K; 433K; 453K; 473K e 493K. Ajustou-se  $D_{ap}$  em função de  $1/T$  por regressão linear como mostra a figura 2.

Após diversos estudos preliminares chegou-se aos valores ótimos para a realização da DTP. O catalisador (110 mg) foi ativado por aquecimento a 20K/min de 423K a 923K, sucessivamente até não ocorrer mais nenhuma deflexão significativa da linha de base. Passou-se 34,6ml/min(CNTP) de mistura a 423K por 20 min sob pressão manométrica de 2bar. Purgou-se o excesso por 20h sob vazão de 66,6ml/min(CNTP) a 2bar para garantir a eliminação da amônia fisissorvida. Realizou-se a termodesorção a 10; 20; 30K/min. Após os experimentos repetiu-se novamente o primeiro e nenhuma desativação da amostra foi detectada.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a difusividade aparente (Figura 2) foram ajustados por um modelo de Arrhenius, obtendo-se os valores de  $1,45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  para o fator pré-exponencial e  $1,47 \times 10^4 \text{ cal/mol}$  para a energia de ativação. O valor da difusividade a 423K é  $3,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  enquanto que o obtido por outro autor(6) é de  $4,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

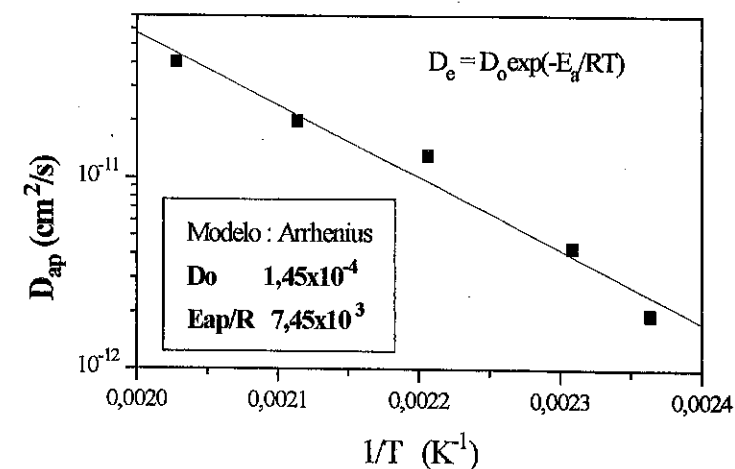


Figura 2. Estimativa da difusividade aparente de NH<sub>3</sub> em ZSM-5.



A estimativa dos parâmetros foi realizada com o termograma obtido com 20K/min (figura 3, linha cheia). Nessa mesma figura observa-se o bom ajuste do modelo (quadrados) aos pontos experimentais. O desvio que se observa a temperaturas maiores deve-se provavelmente a valores ainda pequenos da difusividade medida.

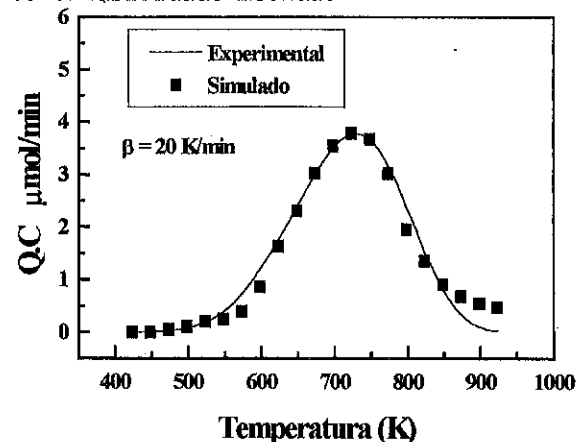


Figura 3. Termograma e estimativa dos parâmetros cinéticos a 20K/min.

A figura 4 mostra a estimativa da energia de ativação de dessorção pelo método clássico que consiste em levantar-se três curvas com taxas de aquecimento diferentes e através dos valores das temperaturas onde ocorre o máximo traçar-se a reta  $T_M^2/\beta \times 1/T_M$  em papel mono-log. Esse método não leva em conta a difusão dentro dos poros, que no caso da difusão configuracional das zeólitas leva a grandes desvios.

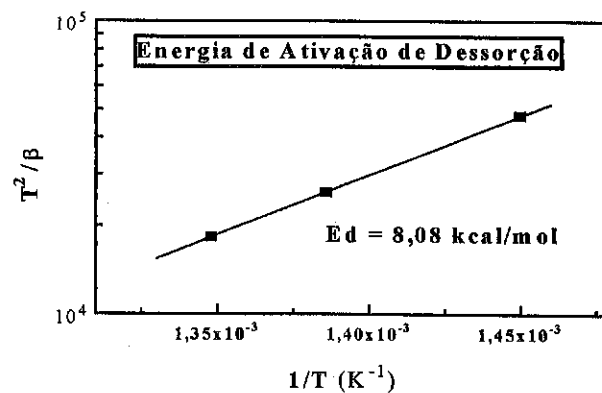


Figura 4. Energia de Ativação de dessorção pelo método clássico.

Para verificar a validade do modelo realizou-se a simulação dos termogramas obtidos a 10 e 30 K/min com os valores de  $s_0$ ;  $k_0$  e  $E_d$  utilizados na figura 3. Os resultados estão apresentados na figura 5 (pontos triangulares e quadriculados) onde observa-se o bom ajuste com os resultados obtidos experimentalmente, indicando a boa previsibilidade do modelo.

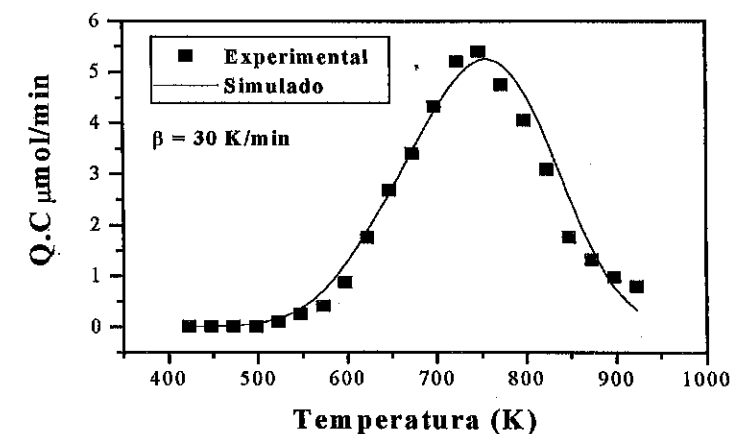
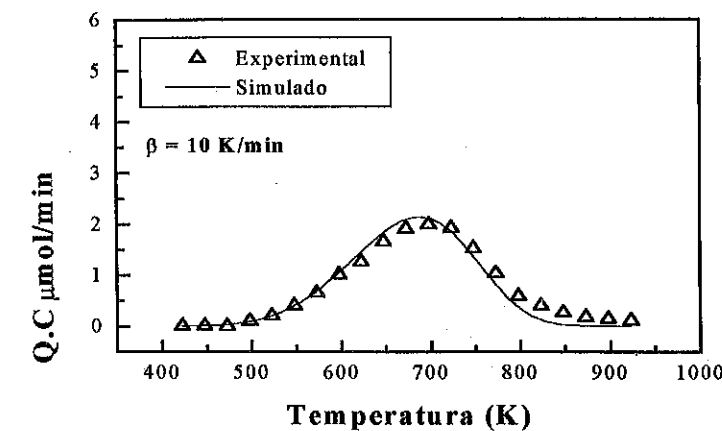


Figura 5. Termogramas e simulação das curvas obtidas a 10 e 30 K/min.

5. CONCLUSÕES

O método clássico para estimativa da energia de ativação de dessorção, que não considera os efeitos difusivos intrapartícula,

forneceu um valor de 8 Kcal/mol enquanto que o previsto pelo modelo aqui apresentado foi de 11,8 Kcal/mol. Essa diferença indica um forte efeito da difusividade intracristalina na determinação de parâmetros cinéticos em zeólitas. A simulação dos termogramas com o modelo apresenta um bom ajuste com os termogramas experimentais.

#### 6. NOMENCLATURA

$C$ - Concentração (micromol/ml)	$E$ - Energia de ativação
$D$ - difusividade (cm <sup>2</sup> /s)	$k$ - Constante cinética
$F$ - Fluxo molar (cm/s)	$k_0$ - Fator de Arrhenius
$n$ - sítios ocupados (micromol/g)	$r$ - posição radial (cm)
$R$ - raio da partícula (cm)	$s_0$ - Coeficiente de impacto
$t$ - Tempo (s)	$T$ - Temperatura (K)
$\beta$ - Taxa de aquecimento (K/s)	$\theta$ - Grau de cobertura

#### Sub-índices

$a$ - adsorção	$d$ - dessorção
$p$ - partícula	$L$ - leito
$ef$ - efetiva	$ap$ - aparente

#### 7. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

#### 8. BIBLIOGRAFIA

1. R.A. Demmin; R. Gorte, J. Catal. 90(1), 32-39 (1984).
2. M. Niwa; M. Iwamoto; Bull. Chem. Soc. Jpn. 59(12), 3735-39 (1986).
3. R.J. Cvetanovic; Y. Amenomiya, Adv. Catal. 17, 103-149 (1967).
4. C.C. Carvalho, Dis. de Mestrado, S. Carlos, S.P., Brasil (1993).
5. J.Crank in "The Mathematics of Diffusion", Oxford Univ. Press, (1992).
6. L.Forni; F.P.Vatti; E. Ortoleva, Zeolites 12, 101-106 (1992).
7. R.J. Gorte, J. Catal. 75(1), 164-174 (1982).

#### 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

#### PREPARAÇÃO DE CATALISADORES Ni/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POR IMPREGNAÇÃO DE PELLETS DE ALUMINA: MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

. Luciano Castro de Jesus<sup>1</sup>  
 . Elisabete Moreira Assaf<sup>2</sup>  
 . José Mansur Assaf<sup>3</sup>

#### RESUMO

Utilizou-se a técnica de impregnação para incorporar um metal ao suporte. As condições de impregnação podem determinar várias formas de distribuição da fase ativa ao longo do pellet. Neste trabalho, obteve-se experimentalmente os perfis de concentração do impregnante e realizou-se a modelagem matemática do processo. As equações diferenciais (variação da concentração do níquel e do grau de cobertura) foram resolvidas pelo método de diferenças finitas (discretização da posição axial do poro) e integradas no tempo por algoritmo do tipo Runge-Kutta. Os perfis de concentração obtidos pela simulação apresentaram-se concordantes com os obtidos em laboratório.

#### ABSTRACT

An impregnation procedure was used to incorporate the metal to the support. The impregnation method may determine the metal distribution in the pellet. In this work, the experimental impregnating concentration profile and the mathematical modeling was determined. The differential equations (nickel concentration profile and fractional coverage) was solved by the finite differences method and integrated in time by the Runge-Kutta method. The concentrations profiles based on the models are consistent with laboratory impregnation results.

#### 1- INTRODUÇÃO

O modo de preparo do catalisador metálico suportado é o passo que pode determinar a sua eficiência. Na preparação, procura-se as condições para o estabelecimento do perfil interno apropriado para cada tipo de aplicação em sistemas catalíticos. Um método de produção industrial de catalisadores metálicos é o de impregnação, no qual o suporte é imerso em uma solução que contém o componente ativo. Neste processo, vários são os fatores que possibilitam o controle do teor e da distribuição do metal no suporte: tempo de impregnação, pH, concentração do impregnante, temperatura e o uso de aditivos. Para melhorar a atividade, a seletividade e a durabilidade do catalisador, é necessário ter o controle, na sua produção, dos fatores determinantes da dispersão do níquel no suporte.

1-Graduando em Eng. Química, UFSCar  
 2-Pesquisadora CNPq- DEQ/UFSCar  
 3-Prof. Adjunto-DEQ/UFSCar

Neste trabalho foram averiguados os aspectos relacionados com a preparação do catalisador pelo método de impregnação de esferas de alumina com solução de níquel, a análise dos perfis de concentração de níquel formados, verificando a influência dos vários fatores envolvidos no seu preparo e a simulação e modelagem matemática do processo de transferência de massa dentro do suporte, que envolve a dispersão ao longo do raio do pellet e a deposição nas paredes dos poros.

## 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1- Processo de Impregnação

O processo de preparação do catalisador consistiu em:

- 1- Pré-calцинаção dos pellets esféricos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Degussa), com diâmetro de 5,0 mm, durante 4 horas a  $500^\circ\text{C}$ , em atmosfera oxidante, com velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- 2- Imersão dos pellets em solução aquosa de nitrato de níquel. Usando um evaporador rotativo. Realizou-se a impregnação com temperatura e agitação controladas. A tabela 1 apresenta as faixas das variáveis estudadas.
- 3- Secagem em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas.
- 4- Calцинаção dos suportes impregnados durante 5 horas a  $600^\circ\text{C}$ , em atmosfera oxidante, com velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tabela 1 - Variáveis do processo de impregnação

Variável	Faixa de variação
concentração	0,02M; 0,04M; 0,10M
tempo	0 a 24 horas

Fator 5

### 2.2 - Análise Quantitativa da Distribuição Radial da Fase Ativa

Os pellets impregnados e calcinados foram submetidos a desbaste mecânico seguido de recobrimento da superfície com um filme carbono e a micro-análises pontuais quantitativas ao longo do raio, utilizando a técnica de EDX, com o emprego de um microscópio eletrônico de varredura.

## 3-MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO

Existem, na literatura, vários modelos matemáticos que representam o transporte e a deposição da fase ativa nas paredes dos poros do pellet catalítico<sup>1,2,3,4,5</sup>. Neste trabalho foi utilizado o modelo simplificado, proposto por Vincent e Merrill<sup>1</sup>, que é baseado na geometria do poro como sendo de um cilindro simples, para analisar o comportamento qualitativo do sistema, identificando os parâmetros mais importantes que

interior do pellet. Neste modelo, a solução começa a penetrar no poro cilíndrico por ação de forças capilares. Assim que penetra, o impregnante difunde-se em direção às paredes e começa a ser removido da solução por adsorção.

Para obtenção do modelo matemático adotou-se as hipóteses de regime transiente, gradiente de concentração somente na direção axial do poro e escoamento pistonado.

A equação diferencial do balanço de massa é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_p \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1)$$

O efeito do gradiente de concentração próximo à parede do poro é explicado pelos mecanismos de remoção do impregnante da solução. Assim, soma-se à equação (1) um termo que descreve a taxa de remoção do impregnante do sistema,  $V(c, \theta)$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_p \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + V(c, \theta) \quad (2)$$

Adimensionalizando-se a equação (2) através das definições:

$$\Gamma = \frac{z}{L}, \quad \psi = \frac{c}{c_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_L}, \quad \alpha = \frac{D t_L}{L^2}, \quad u = \frac{v_p t_L}{L}$$

obtem-se 
$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + u \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = \alpha \frac{\partial^2 \psi}{\partial \Gamma^2} + \frac{t_L}{c_0} V(c_0 \psi, \theta) \quad (3)$$

Em situações práticas,  $\alpha < 10^{-4}$  e  $(t_L/c_0)V \approx K\psi$  onde  $K \approx 1^1$ , fazendo com que o primeiro termo a direita da equação (3) possa ser desprezado. Então o balanço de massa torna-se

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + u \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = \frac{t_L}{c_0} V(c_0 \psi, \theta) \quad (4)$$

com:  $\psi(0, \tau) = 1$  e  $\psi(0, 0) = 1$

Neste trabalho utilizou-se a equação dada por Washburn, para a taxa de penetração do impregnante e adotou-se que o mecanismo de remoção do impregnante é controlado pela transferência de massa<sup>1</sup>. Após os devidos rearranjos, as equações diferenciais finais da variação da concentração do impregnante e da variação do grau de cobertura, foram:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{1}{2\tau^{1/2}} \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = -K \left( \psi - \frac{\theta}{K_L(1-\theta)} \right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{K}{\eta} \left( \psi - \frac{\theta}{K_L(1-\theta)} \right) \quad (6)$$

onde,  $K = \frac{2k_m t_L}{R}$ ,  $\eta = \frac{2c_s}{Rc_0}$ ,  $K_L = K'_L c_0$

Observa-se a existência de três variáveis que descrevem a impregnação:  $K$ , coeficiente de transferência de massa reduzido;  $\eta$ , capacidade relativa de adsorção da parede do poro e  $K_L$ , constante de equilíbrio de adsorção.

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores da capacidade de adsorção da parede do poro por unidade de área ( $c_s$ ) e do coeficiente reduzido de adsorção de equilíbrio ( $K'_L = K_L/c_0$ ) são determinados a partir da inclinação da reta mostrada na figura 1. Os valores experimentais, representados nesta figura, foram obtidos conforme descrito no trabalho de JESUS e ASSAF<sup>6</sup>.

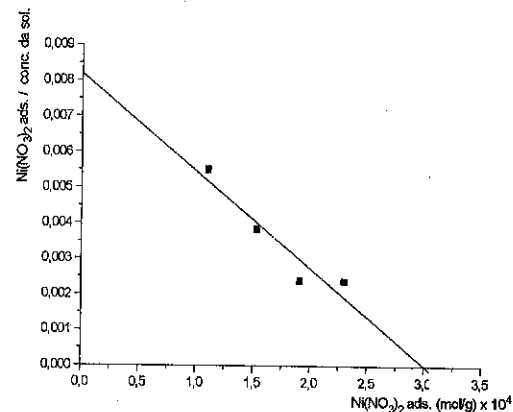


Fig. 1 - Isoterma de adsorção

Segundo Komiyama et al<sup>2</sup>, o valor de  $K'_L$  é dado pelo módulo do valor do coeficiente angular da reta formada. O valor de  $c_s$  é dado pelo inverso do coeficiente angular multiplicado pela área específica e dividido pelo volume dos poros por grama de alumina.

O valor de  $K$ , coeficiente de transferência de massa reduzido, por sua vez, é obtido pelo ajuste das curvas geradas pela simulação do processo de impregnação, a partir do modelo matemático do sistema, aos pontos obtidos experimentalmente, utilizando a técnica de EDX. Os valores de  $K_L$  e  $\eta$  foram determinados experimentalmente e o  $K$  foi obtido por este ajuste. A tabela 2 lista os valores obtidos para as condições de impregnação de interesse.

O modelo matemático do processo de impregnação, representado pelas equações diferenciais parciais das variações da concentração do impregnante e do grau de cobertura das paredes dos poros (equações (5) e

Tabela 2- Parâmetros obtidos experimentalmente através da figura 1

$K'_L = 25,32057$   
 $c_s = 8,58225 \times 10^{-8}$  moles/m<sup>2</sup> *mp*

concentr. solução	$\eta$	$K_L$	$K$
0,02 M	1,971060	0,506411	$\infty$
0,04 M	0,985530	1,012823	10,0
0,10 M	0,394212	2,532057	0,4

*ajuste*

(6)), foi resolvido através da técnica numérica de discretização da posição radial do pellet (comprimento do poro) através do método de diferenças finitas para trás e integração das equações diferenciais ordinárias no tempo por algoritmo do tipo Runge-Kutta de passo variável.

Como mostram as figuras 2 e 3, o modelo matemático representou bem o comportamento apresentado pelos dados experimentais, exceto para a concentração 0,02 M onde houve um desvio, na parte decrescente, entre o experimental e o teórico.

#### 4.1- Análise dos Parâmetros do Modelo

Foi verificada a sensibilidade paramétrica do modelo sobre o perfil de concentração do níquel com relação a  $K'_L$  e  $K$ , variando-se tais parâmetros em  $\pm 50\%$ .

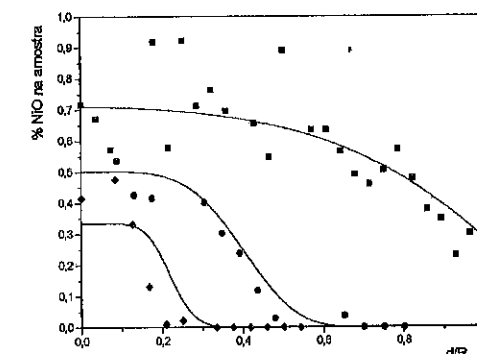


Fig. 2- Perfis experimentais e teóricos em 6 horas de contato para as concentrações:  $\circ$  0,02M  $\square$  0,04M  $\triangle$  0,10 M — perfil teórico

A figura 4 mostra os perfis obtidos quando se varia o valor de  $K_L$  para soluções diluídas (0,04M) e a figura 5 os perfis obtidos para soluções mais concentradas (0,10M). Pela figura 4, verifica-se que  $K_L$  exerce influência sobre o grau de saturação (valor máximo que o grau de cobertura pode atingir), interferindo pouco na penetração na direção radial do pellet e na extensão da região saturada (comprimento do patamar). O aumento de  $K_L$  em soluções com altos valores de  $\eta$  e  $K$

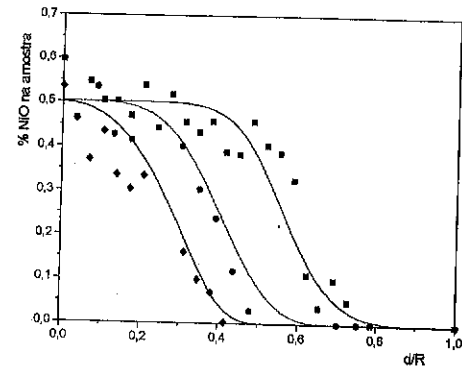


Fig. 3 - Perfis experimentais e teóricos para a concentração 0,04 M, nos tempos:  $\blacklozenge$  3 horas  $\bullet$  6 horas  $\blacksquare$  12 horas — perfil teórico

favorece a remoção do impregnante da solução. Na figura 5, o efeito de  $K_L$  sobre as soluções mais concentradas também limita-se ao grau de cobertura. Nesta situação, com baixo valor de K, representando uma grande resistência a troca de massa solução/parede, ou seja, dificuldade de saturação da parede, não ocorre a formação de patamares bem delineados.

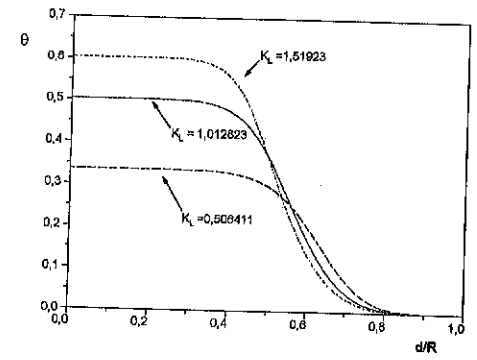


Fig. 4 - Perfis formados pela variação de  $\pm 50\%$  do parâmetro  $K_L$ , para  $K=10$  e  $\eta=0,98553$

Pelas figuras 6 e 7, verifica-se o efeito do parâmetro K sobre o perfil de concentração de níquel na superfície do poro catalítico, nos sistemas estudados (concentrações de 0,04M e 0,10M). A figura 6 retrata uma pequena influência de K sobre os perfis de concentração de níquel mostrando, entretanto, que um aumento no valor do parâmetro de transferência de massa solução/parede provoca um acréscimo na extensão do patamar e uma pequena diminuição na distância penetrada dentro do poro. Isto ocorre devido a transferência de massa para a parede aumentar, restando uma menor quantidade de níquel disponível para difundir para dentro do poro. Na figura 7, para soluções mais concentradas, baixos valores de K influenciam no grau de saturação, pois

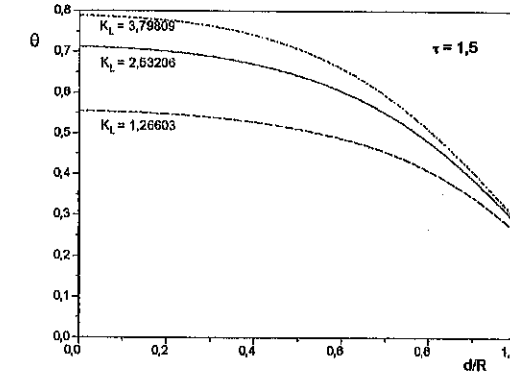


Fig. 5 - Perfis formados pela variação de  $\pm 50\%$  do parâmetro  $K_L$ , para  $K=0,4$  e  $\eta=0,39421$ .

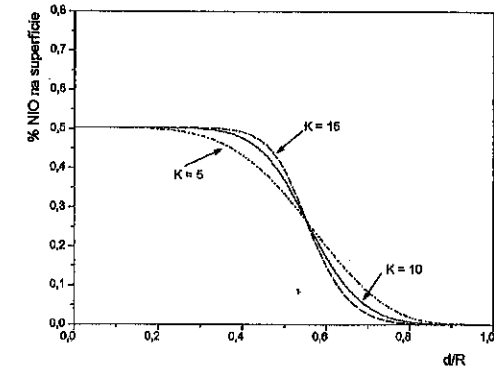


Fig. 6 - Perfis formados pela variação de  $\pm 50\%$  do parâmetro K para a concentração 0,04 M.  $K_L=1,01282$  e  $\eta=0,98553$

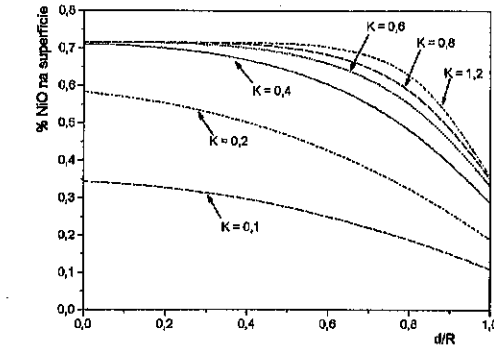


Fig. 7 - Perfis formados pela variação do parâmetro K para a concentração 0,10M.  $K_L=2,53206$  e  $\eta=0,39421$

a transferência de massa é drasticamente reduzida e a maior parte do níquel permanece em solução. Para os valores mais altos de  $K$  (0,6 a 1,2) não ocorre uma mudança no grau de cobertura, mas há um aumento na extensão do patamar. Nesta situação, a transferência de massa é suficientemente grande para que a parede atinja o seu grau máximo de saturação.

#### 5- CONCLUSÕES

A concentração da solução impregnante estabelece o grau de recobrimento e a distância penetrada dentro do poro catalítico pelo níquel para um dado tempo. Aumentando-se a concentração da solução, obtém-se um maior grau de cobertura e o tempo necessário para se atingir uma dada distância axial é cada vez menor.

O modelo matemático utilizado para representar o processo de impregnação apresentou resultados bastante concordantes com os obtidos experimentalmente, revelando assim que as simplificações adotadas não proporcionaram erros grosseiros dentro das condições operacionais estudadas. Com relação a sensibilidade paramétrica, observou-se que o modelo gerou perfis de concentração e grau de cobertura de acordo com o previsto.

#### 6- NOMENCLATURA

- c - concentração do impregnante
- t - tempo
- $v_p$  - velocidade de penetração
- z - posição radial
- D - coeficiente de difusão
- V - veloc. de remoção do impregnante
- $\theta$  - grau de cobertura dos sítios
- L - comprimento do poro
- $c_0$  - concentração inicial do impregnante
- $t_1$  - tempo para que a solução preencha todos os poros
- K - coeficiente de transferência de massa reduzido
- $k_1$  - constante de equilíbrio de adsorção
- $k_m$  - coeficiente de transferência de massa
- R - raio do poro
- $c_s$  - capacidade de adsorção da parede do poro por unidade de área

#### 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Vincent, R. C. and Merrill, R. P., J. Catal. 35, 206-217, 1974.
- 2- Komiyama, M.; Merrill, R.P. & Harnsberger, A.F. - J.Catal., 63, 35-52, 1980.
- 3- Chu, P.; Petersen, E.E. and Radke, C.J.- J. Catal., 117, 52-70, 1989.
- 4- Heise, M.S. & Schwarz, J.A. - J. Colloid Interface Sci., 123, 1, 51-58, 1988.
- 5- Uemura, Y.; Hatate, Y. & Ikari, A. - J. Chem. Eng. Japan, 20, 2, 117-123, 1987.
- 6- Jesus, L.C. & Assaf, J.M. - 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, v.2, 1006-1010, 1994.

#### AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR DE LTS

- Anselmo A. G. de Lima<sup>1</sup>
- Esteban L. Moreno<sup>2</sup>
- Márcio N. de Souza<sup>3</sup>
- Heloysa M. C. Andrade<sup>4</sup>

#### RESUMO

A utilização de planejamento estatístico de experimentos é descrita neste trabalho para analisar a influência da composição nas propriedades catalíticas do sistema Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma região limitada do espaço de mistura com centróide de composição Cu/Zn/Al=40/45/15. O catalisador rico em zinco Cu/Zn/Al=39/52/9 apresentou a maior atividade e uma maior dispersão do cobre na superfície.

#### ABSTRACT

The statistical design of experiments is described in order to analyse the influence of composition on catalytic properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. The investigated compositions are in a constrained region of mixture space centered at Cu/Zn/Al=40/45/15. The catalyst with the highest amount of zinc oxide had the highest activity and a greater copper dispersion on catalyst surface.

#### 1. Introdução

Os catalisadores CuO/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Al, Cr) têm sido objeto de grande interesse acadêmico e industrial. Estes catalisadores são utilizados industrialmente na produção de metanol a baixa temperatura, remoção de monóxido de carbono (CO) em plantas de amônia (reação de "shift") e na produção de hidrogênio.

No estudo da preparação de um catalisador a composição é, normalmente, a variável de maior interesse. As patentes detêm uma significativa parcela das informações existentes sobre o processo de preparação do catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nas patentes consultadas a razão atômica Cu/Zn/Al é fixada com uma faixa muito ampla e imprecisa [1].

As técnicas estatísticas permitem avaliar os parâmetros de preparação com um mínimo de experimentos. Para investigar a influência

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, Mestre em Química

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Mestrando em Química - UFBA

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Mestrando em Eng. Química, Escola Politécnica - UFBA

<sup>4</sup> Doutor em Química, Professor Adjunto, I.Q. - UFBA

da composição nas propriedades catalíticas do sistema CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma certa região do espaço de mistura na qual foi obtido um catalisador de alta atividade [2], foi preparada uma série de catalisadores seguindo-se o plano experimental para misturas sugerido por Scheffé [3].

2. Plano de Mistura

Os experimentos com mistura formam um tópico a parte do planejamento de experimentos, sua metodologia pode ser descrita em quatro etapas básicas [4].

1. Obtenção dos dados através de planos experimentais .
2. Ajuste dos dados experimentais através de um modelo polinomial e técnicas estatísticas de regressão.
3. Exame dos contornos da superfície de resposta obtida e determinação das regiões onde as melhores respostas serão provavelmente obtidas.
4. Experimentos adicionais na região selecionada para confirmação das respostas previstas pelo modelo.

Um plano experimental para três componentes pode ser representado por um triângulo onde os vértices são os componentes puros. A medida que nos afastamos de um dos vértices a fração do elemento representado por este vértice diminui e as frações dos outros elementos aumentam pois a composição da mistura é restrita pela relação:

$$\sum_{i=1}^3 X_i = 1 \quad \text{Eq. 1}$$

Para estudarmos apenas uma região restrita do espaço de mistura em torno de uma composição definida (Cu/Zn/Al=40/45/15) deve-se construir um novo triângulo onde os vértices representam não mais componentes puros mas catalisadores. Estes catalisadores localizados nos vértices são chamados pseudo-componentes puros.

As pseudo composições podem ser calculadas pela eq. 2:

$$Z_i = \frac{X_i - L_i}{RI} \quad \text{Eq. 2}$$

onde: Z<sub>i</sub>: fração do componente i no pseudo-componente.

X<sub>i</sub>: fração do componente i catalisador.

L<sub>i</sub>: limite inferior de composição.

RI=1-ΣL<sub>i</sub>

Na região do espaço obtido por esta relação aplicou-se o plano de mistura sugerido por Scheffé [3] que é apresentado na tabela 1.

Catalisador	Pseudocomposição			Composição		
	Z <sub>Cu</sub>	Z <sub>Zn</sub>	Z <sub>Al</sub>	X <sub>Cu</sub>	X <sub>Zn</sub>	X <sub>Al</sub>
A	1	0	0	0.50	0.40	0.10
B	0	1	0	0.35	0.55	0.10
C	0	0	1	0.35	0.40	0.25
AB	1/2	1/2	0	0.425	0.475	0.10
AC	1/2	0	1/2	0.425	0.475	0.175
BC	0	1/2	1/2	0.35	0.48	0.175
ABC <sub>1</sub>	1/3	1/3	1/3	0.40	0.45	0.15
ABC <sub>2</sub>	1/3	1/3	1/3	0.40	0.45	0.15
ABC <sub>3</sub>	1/3	1/3	1/3	0.40	0.45	0.15

Tabela 1: Plano de Mistura

2.1 Parte Experimental

2.2 Preparação

Os catalisadores foram preparados seguindo um processo de preparação já otimizado através de planejamento de experimentos [1].

Os precursores iniciais foram obtidos através da coprecipitação dos cátions metálicos presentes em uma solução de nitrato, tendo com agente coprecipitante o carbonato de sódio; seguida de maturação e secagem a 140 °C por 3h. O precursor assim obtido foi calcinado a 350 °C por 3h. As composições obtidas estão na Tabela 2.

As composições obtidas não diferiram significativamente do valor esperado (teste χ<sup>2</sup>) [5].

Catalisador	Composição (%)		
	X <sub>Cu</sub>	X <sub>Zn</sub>	X <sub>Al</sub>
A	35	36	8
B	39	52	9
C	37	39	24
AB	46	44	10
AC	47	38	15
BC	39	45	16
ABC <sub>1</sub>	41	44	15
ABC <sub>2</sub>	41	44	15
ABC <sub>3</sub>	41	44	15

Tabela 2: Composição Final dos Catalisadores

### 2.3 Atividade Catalítica

Os catalisadores foram avaliados na reação de *shift* de baixa temperatura ( $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ;  $\Delta H^\circ = -9.8 \text{ Kcal/mol}$ ) sob pressão atmosférica e a  $220^\circ\text{C}$  com gás de processo de composição (base seca): 3% de  $\text{CO}$ , 15% de  $\text{CO}_2$ , 60% de  $\text{H}_2$  e inertes. A fração de vapor na carga foi mantida em aproximadamente 32%. A atividade catalítica é mostrada abaixo na Figura 1.

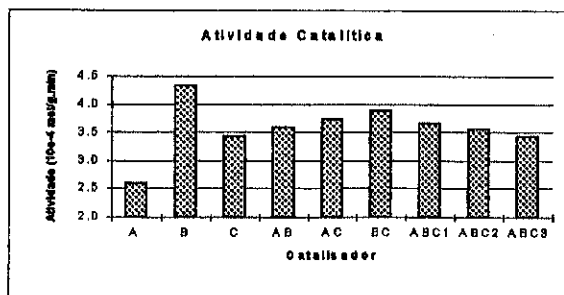


Figura 1

### 2.4 Resultados e Discussão

A segunda etapa da metodologia proposta para o estudo de misturas é a escolha do modelo que represente os dados obtidos no espaço de mistura de interesse. O modelo a ser utilizado deve estar intimamente associada ao plano de experimentos já executado.

O modelo matemático é um polinômio chamado cúbico especial com a forma:

$$\eta = \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \alpha_3 Z_3 + \alpha_{12} Z_1 Z_2 + \alpha_{13} Z_1 Z_3 + \alpha_{23} Z_2 Z_3 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde  $\eta$  é a resposta de interesse, atividade, e os  $\alpha_i$  são os coeficientes polinomiais.

Os coeficientes obtidos por regressão e os respectivos desvios padrão encontram-se na tabela 3, na mesma ordem apresentada na equação.

$\alpha_i$	2.59	4.32	3.43	0.50	0.06	2.84	7.41
$s_u$	0.10	0.10	0.10	0.52	0.52	0.52	2.79

tabela 3: Coeficientes polinomiais e desvios padrão

Através do  $t$  de Student ( $t = \alpha_i / s_u$ ) com 95% de confiança e grau de liberdade 2 verificou-se que não eram significativos os coeficientes dos termos  $Z_{\text{Cu}} \cdot Z_{\text{Zn}}$ ,  $Z_{\text{Zn}} \cdot Z_{\text{Al}}$ ,  $Z_{\text{Cu}} \cdot Z_{\text{Zn}} \cdot Z_{\text{Al}}$ .

A equação final ajustou adequadamente os dados obtidos. Os coeficientes de correlação obtidos foram:  $R^2 = 0.97$  e  $R^2_{\lambda} = 0.90$ .

$$\eta = 2.62 Z_{\text{Cu}} + 4.33 Z_{\text{Zn}} + 3.42 Z_{\text{Al}} + 2.52 Z_{\text{Cu}} Z_{\text{Al}} \quad \text{Eq. 4}$$

Pelo coeficiente do termo  $Z_{\text{Cu}} \cdot Z_{\text{Al}}$  podemos concluir que existe um sinergismo entre o pseudo componente rico em cobre (A) e o pseudocomponente rico em alumínio (C).

Convertendo a equação relativa a pseudocomponentes em componentes reais tem-se:

$$\eta = -9.74 X_{\text{Cu}} + 12.84 X_{\text{Zn}} - 32.45 X_{\text{Al}} + 112.8 X_{\text{Cu}} X_{\text{Al}} \quad \text{Eq. 5}$$

Esta equação pode ser representada através de curvas de nível de igual atividade sobre a superfície triangular do espaço de mistura.

Pela análise da Figura 2 acima podemos concluir que a atividade aumenta com a proporção de zinco nos catalisadores. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da dispersão dos cristalitos de cobre.

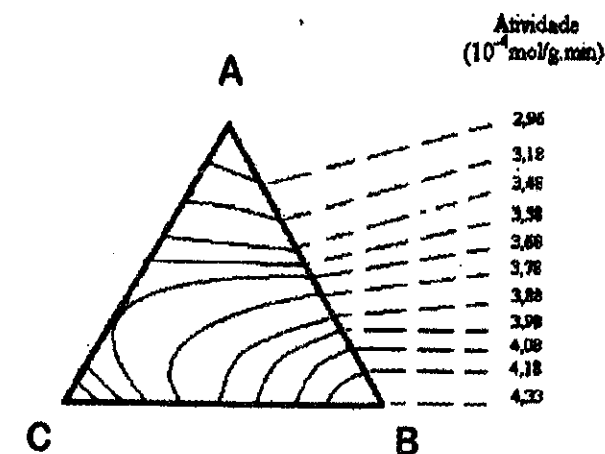


Figura 2: Curvas de igual atividade no espaço de mistura



Para uma mesma proporção de zinco a atividade catalítica passa por um máximo a medida que a proporção de alumínio aumenta. Este comportamento pode ser atribuído à necessidade de se ter uma relação ótima  $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$  que forneça uma quantidade adequada de oxigênio lábil e área metálica para adsorção do CO e dessorção da água.

### 3. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores do plano experimental foram caracterizados por DRX, as principais fases encontradas foram a hidrotalcita e a malaquita. Em menor quantidade foram encontradas as fases auricalcita e hidrozincita. A quantidade relativa de cada uma das fases foi dependente do método de preparação.

O catalisador mais ativo (B) e o centróide (ABC), pré-calcinados, foram caracterizados por ESCA utilizando uma radiação  $\text{Al}_{K\alpha}$  monocromada em um espectrômetro SSI-100/206, calibrado com carbono alifático ( $\text{BE} = 284.8 \text{ eV}$ ) como padrão interno.

A redução do  $\text{Cu}^{+2}$  durante a medida foi mantida sob controle. O critério utilizado foi a taxa de decréscimo da razão entre pico satélite e o pico principal durante o tempo de irradiação.

Os espectros referentes ao  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  são mostrados nas figs. 3 e 4. Pode ser observado que ao lado do pico do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  existe um pico satélite, característico do cobre no estado de oxidação +2.

Os espectros ESCA do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  obtidos indicaram a presença de diferentes espécies de  $\text{Cu}^{+2}$  nos dois catalisadores. Os espectros do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  nos catalisadores ABC e B apresentados nas figuras 3 e 4 e suas principais características resumidas na tabela 4.

	CAT B	CAT ABC
BE $\text{Cu } 2p_{3/2} (1)$ (eV)	932.9	933.8
BE $\text{Cu } 2p_{3/2} (2)$ (eV)	934.7	935.6
Shift $\text{Cu } 2p_{3/2} (1)$	8.1	7.5
Shift $\text{Cu } 2p_{3/2} (2)$	9.0	8.3
BE $\text{Zn } 2p_{3/2}$ (eV)	1022.0	1022.4
%Cu	7.6	7.8
%Zn	15.4	8.18
%Al	7.4	8.5

tabela 4:Resumo dos resultados da análise por ESCA

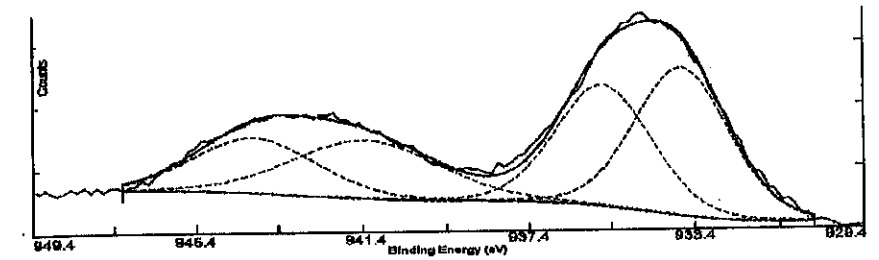


Figura 4: Espectro ESCA do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  no Catalisador ABC

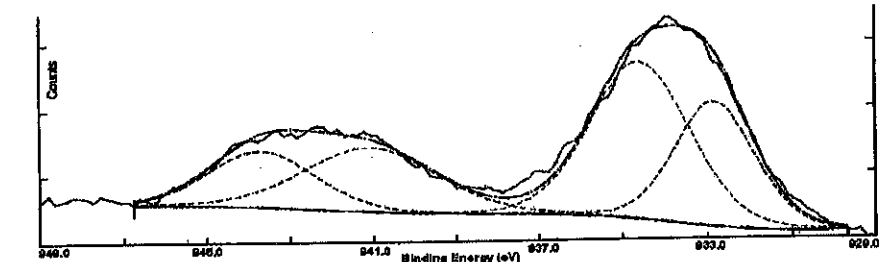


Figura 3: Espectro ESCA do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  no Catalisador B

A fração de cobre na superfície é igual para os dois catalisadores, mas a fração de zinco é maior para o catalisador mais ativo sugerindo que um aumento da quantidade de zinco na superfície favorecendo a boa dispersão do cobre aumenta a atividade do catalisador. Este resultado concorda com o previamente obtido pelo plano de mistura, ou seja, o aumento do teor de Zn favorece a atividade catalítica.

Os valores de energia de ligação (BE) para o  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  nas duas amostras estão, dentro do erro experimental, associado às fases precursoras hidrotalcita e malaquita [6], confirmadas por DRX. A análise do desvio dos satélites em relação ao pico principal foi feita segundo o procedimento proposto por Unger [7]. Esta análise sugere que estão presentes o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e o  $\text{CuCO}_3$  no catalisador calcinado resultantes da decomposição parcial dos precursores hidrotalcita e malaquita. Esta hipótese encontra suporte nos termogramas obtidos para o conjunto de amostras preparadas [8]

O pico do Zn obtido está de acordo com o observado para a hidrotalcita por outros pesquisadores [7].

#### 4. Conclusões

O planejamento estatístico de experimentos foi utilizado com sucesso para prever a atividade catalítica e sua relação com a composição no catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma região limitada do espaço de mistura, utilizando um número mínimo de experimentos.

Os resultados obtidos evidenciaram principalmente que a atividade do catalisador não depende apenas do teor de cobre na superfície, mas também da dispersão do cobre na matriz.

#### 5. Bibliografia

1. Lima, A. A. G de, Avaliação Estatística e Química da influência das condições de Preparação no Catalisador de LTS. Dissertação de Mestrado, UFBA-1993.
2. Figueredo, R. T., Influência das Condições de Preparação nas Propriedades Físico-Químicas do Catalisador de LTS. Dissertação de Mestrado, UFBA-1991.
3. Scheffé, H., *J. of. R. Stat. Soc., Ser. B*, 1958, 20, p. 344.
4. Snee, R. D., *Chemtech* nov. 1979, p. 702.
5. Cornell, J., *Experiments with Mixtures*, Second edition, John Wiley & Sons.
6. Moretti, G., *et alli*, *Surf. and Interf. Anal.* 14, 1989, p. 325.
7. Unger, W. *et alli*, *Surf. and Interf. Anal.* 19, 1992, p. 591.
8. Souza, M. N., Estudo da Ativação do Catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dissertação de Mestrado a ser submetida. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## DESENVOLVIMENTO DAS PROPRIEDADES DOS ZEOLITOS Y EM FUNÇÃO DOS TRATAMENTOS PÓS-SÍNTESE

Ruth Leibsohn Martins<sup>1</sup>

### RESUMO

As propriedades ácidas do componente zeolítico de catalisadores de craqueamento são revistas em função das etapas de modificações a que são submetidos após sua síntese. Basicamente estas vão depender da relação Si/Al da rede. Estas propriedades podem ser melhoradas pela presença de espécies de Al não estruturais distribuídas estrategicamente nos espaços intracristalinos.

### ABSTRACT

Zeolite acidic properties are examined regarding the modification steps that follow the zeolite synthesis. Acidity, activity and selectivity are basically ruled by framework Si /Al ratio and these properties can be enhanced by the presence of nonframework aluminum species strategically distributed into the intracrystalline spaces.

### 1-INTRODUÇÃO

Com a descoberta das propriedades catalíticas dos zeolitos nos anos sessenta, uma nova era despontou para o campo da catálise e desde então, a maioria das suas aplicações industriais envolve as propriedades ácidas. Destas aplicações, sem dúvida a mais importante é o craqueamento catalítico, em que propriedades ácidas e de seletividade relacionadas à composição química da estrutura e campos elétricos gerados nas cavidades zeolíticas levam à uma maior produção de parafinas e aromáticos se comparados a catalisadores de sílica-alumina amorfa. Seguem-se em importância as reações de

<sup>1</sup>PEQ-COPPE-NUCAT- NÚCLEO DE CATÁLISE - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

hidrocraqueamento, que aliam as propriedades ácidas às hidrogenantes, conferidas pelo metal nobre depositado no zeolito e as aplicações que aproveitam as propriedades ácidas e de seletividade de forma associada a microporos de dimensões próximas as moléculas de reagentes e produtos. Reações de isomerização, alquilação e desproporcionamento de alquil benzenos também utilizam as propriedades ácidas dos zeolitos.

O planejamento de um componente zeolítico para um catalisador de craqueamento de modo a fornecer seletividade e atividade desejadas é algo bem complexo. Primeiramente há que desenvolver-se sítios protônicos, ou sítios ativos ao craqueamento. Entretanto o próton não comporta-se como um cátion comum e pode provocar um auto ataque à rede se a decomposição térmica do cátion precursor  $\text{NH}_4^+$  não for feita em condições que proporcionem uma estabilização na rede cristalina.

Teoricamente pode gerar-se tantos sítios protônicos quantos sejam os alumínio da rede, mas não somente o número, como também a força ácida, destes sítios são importantes para o processo de craqueamento. Sabe-se que a força ácida depende da densidade dos sítios ácidos próximos; cada sítio protônico está relacionado a um dado Al da rede e a força ácida deste sítio dependerá do número de Al da rede (e portanto do número de sítios ácidos) na segunda esfera de coordenação deste. Como consequência, a força ácida do zeolito dependerá da relação Si /Al da rede. O balanceamento do número de sítios e sua força ácida é conseguido através de cuidadoso ajuste do  $a_0$  de equilíbrio, ou seja do parâmetro de cela unitária de equilíbrio, o que normalmente é obtido por incorporação de cátions de terras raras no sistema. Entretanto, ainda que catalisadores contenham a mesma formulação, idênticos teores de Na e cátions de terras raras e mesmo  $a_0$  isto não significa que apresentem mesmo desempenho quando testados em laboratório ou planta piloto. Conclui-se portanto que para se otimizar atividade e seletividade torna-se necessário conhecer-se a fundo todas as etapas das modificações a que o zeolito vai ser submetido após ser sintetizado. Neste trabalho relatamos alguns conhecimentos fundamentais buscados na literatura e em trabalhos realizados nos laboratórios da Divisão de Catálise do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras, Cenpes.

## 2-DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES ÁCIDAS EM ZEOLITOS Y

Zeolitos tal qual sintetizados, em geral na forma sódica, não possuem propriedades ácidas. Estas são desenvolvidas pela troca do cátion  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , por processos vários, dos quais a troca por cátion  $\text{NH}_4^+$  seguida de decomposição térmica, é o mais usado. Esta última inicia-se a  $100^\circ\text{C}$  e a  $400^\circ\text{C}$  praticamente todos os traços de  $\text{NH}_3$  são removidos, dando origem, ao longo do processo térmico, à formação de grupos hidroxilas que situam-se em diferentes posições nas cavidades zeolíticas, tendo atividades catalíticas distintas, facilmente identificáveis por espectroscopia ao infravermelho, (1,2) sendo designadas como:

-hidroxilas de baixa frequência, que absorvem a  $3550\text{cm}^{-1}$  e correspondem ao próton associado ao "oxigênio anel" na cavidade sodalítica;

-hidroxilas de alta frequência, que absorvem a  $3650\text{cm}^{-1}$  e correspondem ao próton associado ao "oxigênio ponte", na supercavidade;

-grupos silanóis isolados, absorvendo em  $3740\text{cm}^{-1}$  provenientes de defeitos na estrutura e /ou material amorfo.

Estudando a intensidade das bandas em  $3650$  e  $3550\text{cm}^{-1}$ , Ward(3) mostrou que até 55-60% de troca, somente a banda de alta frequência faz-se presente. Após 60% de troca a banda de baixa frequência começa a aparecer. Sherry (4) mostrou que os últimos 16 cátions são mais difíceis de serem trocados, provavelmente por suas localizações nos prismas hexagonais.

A população de hidroxilas obtidas até  $400^\circ\text{C}$  permanece constante até  $500^\circ\text{C}$ . Neste ponto ocorre desidroxilação, acompanhada de perda de massa e geração de defeitos estruturais (geração de acidez de Lewis), resultando finalmente em colapso da estrutura por aumento da temperatura. A banda em  $3740\text{cm}^{-1}$  tende a crescer, indicando formação de sílica e /ou sílica-alumina amorfas.

A não equivalência das duas hidroxilas estruturais é geralmente explicada pela eletronegatividade intermediária de Sanderson (que depende da composição química, isto é relação da Si/Al) e pela presença de pequenos anéis. Efeitos eletrônicos influenciam a frequência de absorção das hidroxilas associadas ao "oxigênio ponte" e a presença de anéis pequenos influenciam a frequência das hidroxilas associadas ao "oxigênio anel" sendo que interações com átomos de oxigênio vizinhos resultam no efeito batocrômico observado.

A localização da banda de baixa frequência face à sua reatividade apresenta singularidades. Se esta representa grupos hidroxilas no prisma

hexagonal, estes grupos deveriam ser inacessíveis a moléculas que excedessem as dimensões do prisma. Porém moléculas como piperidina, piridina e cumeno podem interagir com estas hidroxilas. Este fato é explicado pela mobilidade dos prótons (5,6) que pode ser induzida pela força da base e/ou efeitos térmicos.

A frequência e reatividade das hidroxilas foram estudadas por Camorim e Martins(7) em função do grau de troca e do número de alumínio por cela unitária. A reatividade da banda de alta frequência à piridina é total, enquanto a de baixa frequência é diferenciada, variando com o grau de troca e o número de alumínio da rede. Foi mostrada uma correlação linear entre a frequência de absorção da hidroxila de alta frequência e a soma dos números de Na e Al por cela unitária.

### 3-ESTABILIZAÇÃO DO ZEOLITO DESCATIONIZADO

Zeolitos trocados com  $\text{NH}_4^+$  podem ser decompostos em diferentes produtos dependendo das condições de calcinação. Mc Daniels e Maher (8,9) e Hansford (10) relataram através de patentes o preparo dos primeiros zeolitos com estabilidades melhoradas por calcinação. Condições que permitam fácil evolução de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$  durante a calcinação ou mesmo a pré-secagem, tendem a produzir o zeolito descationizado de baixa estabilidade, enquanto calcinação em presença de atmosfera com vapores de  $\text{NH}_3$  e /ou  $\text{H}_2\text{O}$  resulta na produção de um zeolito com maior estabilidade térmica que é chamado de, zeolito ultraestável ( USY). Zeolitos estabilizados também podem ser obtidos por remoção do Al da rede por tratamentos ácidos, por agentes quelantes (EDTA) e agentes de substituição isomórfica ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiCl}_4$  ). Os zeolitos estabilizados pelos diferentes procedimentos possuem propriedades e características distintas. Assim, os zeolitos ultraestabilizados por vapor conservam as espécies de Al extraídas da rede em suas cavidades e espaços intracristalinos. O Al extraído da rede por agentes químicos, é lixiviado com os reagentes. No tratamento com HCl e EDTA, a rede apresenta defeitos estruturais (ninhas de hidroxilas) que constituem pontos frágeis na estrutura zeolítica. No tratamento com agentes de substituição isomórfica, teoricamente estes defeitos não existem pois à cada Al retirado, um Si é reinserido na rede. Isto, entretanto, não é totalmente verdadeiro para altos níveis de desaluminização com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , onde ninhas de hidroxilas fazem-se presentes pois a cinética de desaluminização é mais rápida que de

reinscrição do Si. Zeolitos ultraestabilizados por  $\text{SiCl}_4$  também podem apresentar espécies de Al fora da rede presentes, se a etapa de lavagem do material não for bem conduzida.

A estabilização do zeolito descationizado por vapor é acompanhada de modificações da estrutura cristalina; com a conversão de Al da rede em espécies amorfas, há criação de porosidade secundária; a concentração de grupos hidroxilas estruturais é modificada e novos grupos hidroxilas surgem (11, 12, 13):

-grupos silanois absorvendo em 3749-3738  $\text{cm}^{-1}$

-hidroxilas de espécies de Al altamente condensadas, imóveis, com estrutura semelhante à boemita, localizadas nas cavidades  $\alpha$  e absorvendo entre 3690-3670  $\text{cm}^{-1}$

-hidroxilas de espécies de Al de baixa condensação, móveis, localizadas nas cavidades sodalíticas e absorvendo em 3610-3600  $\text{cm}^{-1}$

Estes novos grupos hidroxilas apresentam reatividades diferenciadas. Janin e colaboradores (11) identificaram três diferentes grupos silanois em zeolitos desaluminizados:

-3749-3747  $\text{cm}^{-1}$ -SiOH ligados a sílica-alumina amorfa, reativos à piridina.

-3746-3744-SiOH ligado a material amorfo, rico em Si, não reativo à piridina.

-3738  $\text{cm}^{-1}$ - SiOH terminal do zeolito, defeito estrutural não reativo à piridina.

Hidroxilas de espécies de Al de alta condensação não são reativas à base e as de espécies de baixa condensação são parcialmente reativas. Garralon e colaboradores (14) atribuem à reatividade da banda em 3610  $\text{cm}^{-1}$  a sua natureza correspondente à sílica-alumina amorfa. Camorim e colaboradores (15) observaram diminuição na intensidade desta banda, quando a amostra de zeolito ultraestável era trocada com cátions de terras raras. Martins e colaboradores (16) também observaram o mesmo fenômeno submetendo o USY à troca com cátion  $\text{Na}^+$ . Atribuíram o fato à presença de espécies hidroxilo-alumínio catiônicas que estariam neutralizando alguns Al tetraédricos da rede, em posições não equivalentes, explicando assim a parcial reatividade à base e à troca com outros cátions.

Martins e colaboradores (17) estudando o processo de desaluminização hidrotérmica mostraram que sua cinética é de pseudo segunda ordem em relação aos Al da rede, e que esta não é influenciada pela

presença prévia de espécies de Al fora da rede (figuras 1 e 2). O estudo foi realizado com zeólitos de relação Si/Al=3, Na<sub>2</sub>O < 1,0, obtidos por três diferentes processos:

- A- zeólito de relação Si /Al =2,5, submetido à calcinação hidrotérmica suave de modo a fornecer uma relação Si/Al=3,0.
- B- o mesmo precursor submetido a tratamento com Na<sub>2</sub>EDTA a 100° C de modo a fornecer uma relação Si /Al=3,0.
- C- zeólito com relação Si /Al=3,0, obtido por síntese direta.

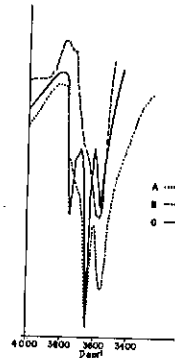


FIGURA 1 - ESPECTRO AO INFRAVERMELHO NA REGIÃO DE ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO OH DOS PRECURSORES, PRÉ-TRATADOS A 200°C/10<sup>5</sup> Torr

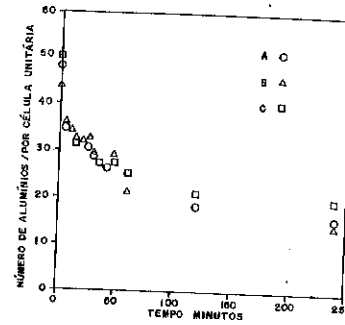


FIGURA 2 - NÚMERO DE ALUMÍNIOS POR CÉLULA UNITÁRIA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO, PARA OS PRECURSORES

A cinética de pseudo segunda ordem é apoiada pelo fato do processo hidrotérmico ser ácido catalisado e cada próton estar associado a um átomo de Al da rede.

Os autores também observaram, no decorrer do processo hidrotérmico, para os três precursores, a formação de um produto com cinética extremamente rápida de colapso de estrutura, e interpretaram o fato sugerindo para esta fase uma homogeneidade estrutural de longo alcance, com comportamento e propriedades bem definidos (figura 3).

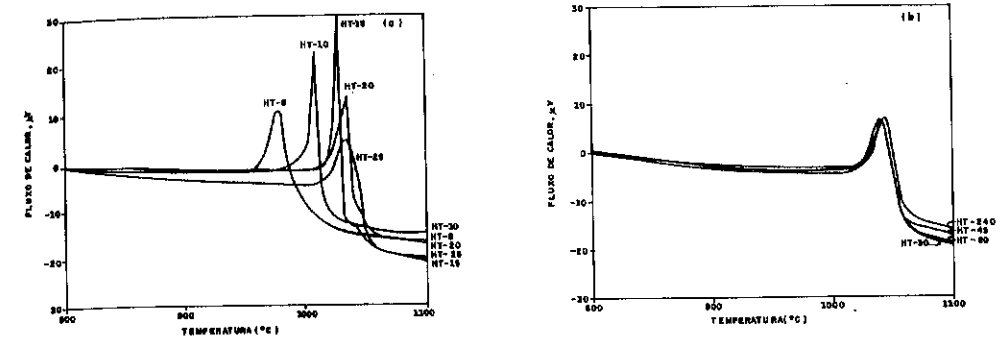


FIGURA 3 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL  
AMOSTRAS : (1) - HT-5 A HT-25  
(2) - HT-30 A HT-40

Os zeólitos com ausência de espécies de Al fora da rede formaram produtos mais estáveis inicialmente, mas após 4 horas de tratamento a estabilidade térmica dos três zeólitos foi similar (figura 4).

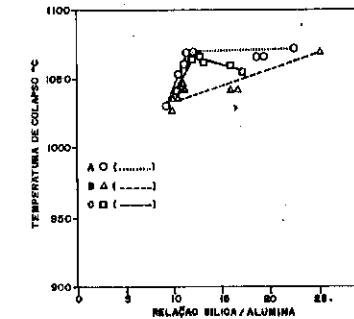


FIGURA 4 - ESTABILIDADE DOS PRECURSORES TRATADOS HIDROTÉRMICAMENTE EM FUNÇÃO DO SAR

Com relação à ordem cinética, Guisnet e colaboradores (18) discordam, baseados no fato de que esta implicaria na retirada de Al aos pares da rede, e dados de RMN (19) mostraram que os Al são extraídos de forma unitária. Propuseram, então, para o processo cinéticas de primeira ordem para ambos os períodos de rápida e lenta desaluminização.

A ultraestabilização de um zeólito pode ser ainda conduzida pela combinação dos processos hidrotérmico e químico. Este último objetiva a

lixiviação das espécies de Al fora da rede, conferindo ao zeolito ultraestabilizado hidrotermicamente, novas propriedades. A remoção destas espécies é, geralmente, conduzida por ácidos, agentes quelantes, por compostos fluorados, etc.; o grau de facilidade de remoção vai depender da natureza destas espécies (variáveis do processo hidrotérmico) e do agente de lixiviação. Lohse e colaboradores (20) mostraram que a dissolução por tratamento ácido é um processo lento, sendo necessário um tempo de contato ácido-zeolito de 20h em pH 2,5 - 2,8. Corma e colaboradores (21) utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  observaram que a dificuldade de remoção cresce com o grau de ultraestabilização do zeolito. Martins e colaboradores (22) mostraram ser possível retirar o material amorfo das cavidades e espaços intracristalinos de um USY, Si/Al=6, utilizando-se  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  em quantidades estequiométricas, para dissolvê-las sem que houvesse ataque à rede (figura 5).

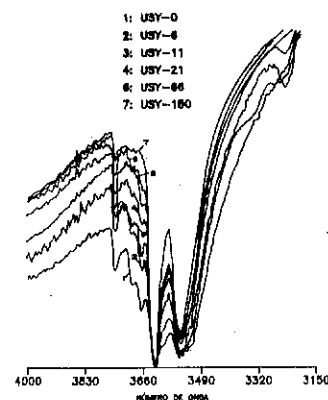


Figura 5 - Espectro ao infravermelho, na região de estiramento das ligações OH das amostras USY-0 a USY-180

Os autores observaram, por RMN  $^{27}\text{Al}$ , que as espécies de Al, fora da rede, inicialmente em coordenação octaédrica, apresentaram-se em coordenação tetraédrica aos primeiros contatos com o reagente, sendo lixiviados nas águas de lavagem como  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ . No filtrado foram detectadas espécies correspondendo a  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , juntamente com grande quantidade de sílica proveniente da espécie reativa  $\text{Si}(\text{OH})_4$  originada quando da dissolução do reagente fluorado em água.

Vitor e colaboradores(23) estudaram a desaluminização de zeolitos Y usando ciclos alternados de tratamento hidrotérmico e lixiviação ácida. Observaram que nas condições do trabalho o tratamento hidrotérmico conduziu a um enriquecimento de Al na superfície externa e que a lixiviação ácida retirou preferencialmente estes alumínio.

#### 4-INCORPORAÇÃO DE TERRAS RARAS E /OU OUTROS CÁTIONS

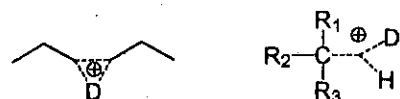
Ions de terras raras desempenham importante papel nas propriedades de zeolitos Y modificados, promovendo maior atividade, estabilidades térmica e hidrotérmica à estrutura. Se a troca for efetuada com  $\text{La}^{3+}$ , ao invés de solução contendo cátions de terras raras, o zeolito terá uma estabilidade intrínseca ainda maior(24). Não só a presença, mas também a localização dos cátions é importante; a fixação das terras raras na cavidade sodalítica é necessária à sua permanência na estrutura, após os tratamentos que ultimam os processos de modificação e acabamento do componente zeolítico no catalisador de craqueamento.

Martins e colaboradores (25) mostraram por troca reversa com  $\text{Na}^+$  que o teor de terras raras é importante na sua fixação. Baixos teores conduzem à localização preferencial do cátion na cavidade  $\alpha$ , mesmo após tratamento térmico, permitindo trocas posteriores. Teores em que  $\text{La} / \text{c.u.} > 1$  permitem a fixação de terras raras pelo processo térmico, a maior parte dos cátions localizando-se nas cavidades sodalíticas e /ou prismas hexagonais, permanecendo na estrutura após troca reversa. Este fato também foi observado acompanhando-se a relação de intensidades das bandas de hidroxilas de alta e baixa frequências, após troca e tratamento térmico subsequentes. Os autores também observaram que a presença de terras raras, além de atuar na melhoria das estabilidades térmica e hidrotérmica (deslocamento da temperatura de colapso da estrutura para valores mais altos e maior estabilidade no valor de  $a_0$  de equilíbrio) preserva as hidroxilas estruturais do zeolito. A temperatura de desidroxilação desloca-se para valores mais altos e a energia para retirar uma molécula de água da estrutura (transformação de ácidos de Brønsted em ácidos de Lewis) aumenta com o aumento do teor do cátion. Interessante observar que se a troca com o cátion de terras raras for efetuada após o processo de estabilização hidrotérmica, (26) esta não trará efeito adicional à estabilidade térmica deste zeolito.

Outros cátions também são introduzidos no zeólito com a finalidade de conferir-lhe propriedades adicionais, como por exemplo. Ni, Pd Pt (27) e Zn (28) que aumentam a seletividade a aromáticos. Camorim e colaboradores (29) estudaram a troca catiônica de zeólito HY com os cátions Ca, Mg, Zn, Al e Ni. Os autores observaram que, após tratamento térmico, os cátions Ca, Mg e Ni posicionaram-se preferencialmente na cavidade sodalítica e/ou prismas hexagonais. Al e Zn distribuíram-se indistintamente pelas diferentes cavidades da estrutura. Estes cátions também promoveram a estabilidade térmica do precursor HY e no caso do  $Al^{3+}$ , o efeito foi comparável ao observado quando da troca com cátions de terras raras.

#### 5-REATIVIDADE DOS ZEOLITOS MODIFICADOS

Mota e colaboradores (30, 31, 32, 33) estudaram as reatividades ao craqueamento de n-hexano a 370°C e a troca H-D de 3-metilpentano a 100°C de zeólitos modificados. Os autores atribuíram aos zeólitos propriedade de sólidos super ácidos e elegeram como intermediários reativos nas duas reações os íons carbônio pentacoordenados, respectivamente:



Relativamente à reação de craqueamento de n-hexano, zeólitos desaluminizados por vapor, USY, foram mais ativos, embora com seletividades distintas, de zeólitos de mesma relação Si /Al e sódio residual, desaluminizados por  $(NH_4)_2SiF_6$ , DSY. USY foi mais seletivo à isomerização e DSY mais seletivo a olefinas, sobrecraqueamento e coque.

Os autores também mostraram que zeólitos USY tratados com  $NH_4Cl$  em diferentes pH's exibiram reatividades diferentes. O decréscimo do pH possibilitou a extração seletiva de espécies de Al de alta condensação conduzindo a amostras mais ativas. Estas espécies, provavelmente obstruíam a superfície externa dos zeólitos, impedindo o acesso das moléculas aos sítios ativos.

Martins e colaboradores (22,34) extraíram não seletivamente as espécies de Al de alto e baixo grau de condensação, utilizando  $(NH_4)_2SiF_6$ . Observaram um valor ótimo destas espécies para o craqueamento de n-

hexano correspondendo a 20 átomos de Al não estruturais ocluídos, por cela unitária.

A troca H-D de 3-metilpentano foi acompanhada por Mota e colaboradores (30,31,32,33) ao infravermelho, trocando inicialmente as hidroxilas dos zeólitos USY e DSY com  $D_2O$  e submetendo-as a seguir a 3-metilpentano. Levando em conta que a única fonte de H era proveniente do hidrocarboneto, o retorno da superfície à forma original não deuterada foi interpretado como evidência do ataque do zeólito a ligação  $\sigma$  do hidrocarboneto; sugeriu-se formação do intermediário íon carbonium pentacoordenado. A relação Si /Al e a presença de espécies de Al não estruturais foram parâmetros importantes para a cinética da reação. Um fato interessante foi observado relativamente à reatividade das hidroxilas. Nos zeólitos DSY onde somente as hidroxilas estruturais de alta e baixa frequências fazem-se presentes, observou-se após a deuteração, igual cinética de troca H-D com o hidrocarboneto, quando sabe-se que a hidroxila de alta frequência é mais reativa. Nos zeólitos USY, todas as hidroxilas, estruturais ou não, após deuteração, sofreram troca H-D com o hidrocarboneto, apesar do conhecimento da não reatividade das hidroxilas não estruturais às bases. Estes fatos foram interpretados como possível interação, por ponte de hidrogênio, entre as hidroxilas estruturais ou não, com cinética mais rápida do que a troca H-D com o hidrocarboneto, induzindo uma troca não seletiva das hidroxilas. Para provar a não reatividade das hidroxilas não estruturais e a parcial reatividade da hidroxila de baixa frequência, Mota e colaboradores (33) efetuaram a troca dos USY e DSY com  $D_2O$ , e expuseram as superfícies à piridina. As deuteroxilas inativas à base do USY (não estruturais) continuaram inativas à troca H-D com 3-metilpentano. Da mesma forma no DSY a deuteroxila de baixa frequência teve acesso parcial à base e o resultado dessa acessibilidade foi em parte reversão à sua forma original de hidroxila, por troca H-D com a base, e parte protonação da piridina. A exposição a 3-metil pentano não alterou o espectro (figuras 6 e 7).

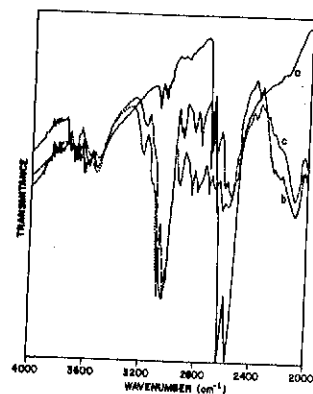


Figura 6-Troca H-D entre USY e 3MP

(a) D<sub>2</sub>O, 473K, 60 min.; (b) piridina, 60 min.; (c) 3MP, 373K, 60 min.

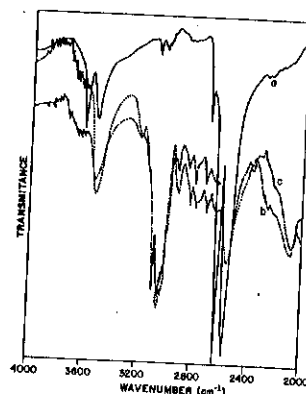


Figura 7- Troca H-D entre DSY e 3MP

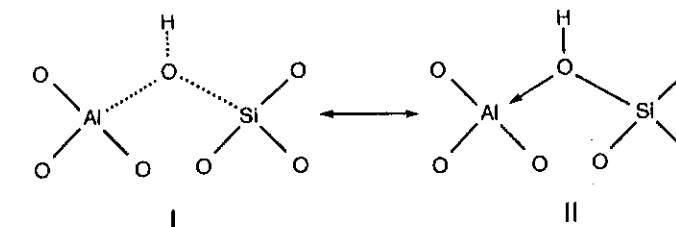
Martins e colaboradores (25) observaram que zeólitos com terras raras incorporadas mostraram-se mais ativos que o precursor HY à reação de craqueamento do n-hexano, sendo esta atividade, entretanto, bem inferior àquela observada em USY's. Esta melhoria foi atribuída à atuação dos cátions preservando a estrutura cristalina e suas hidroxilas reativas (sítios de Brønsted).

Camorim e colaboradores (29) estudando as reações de craqueamento de n-hexano e troca H-D com deuterobenzeno em zeólitos trocados com diferentes cátions (Ca, Mg, Zn, Al, e Ni) hierarquizou-os de acordo com a reatividade às duas reações: MgY >>> NiY = ZnY > CaY > AlY > HY. Os zeólitos contendo Mg, Ni e Zn foram mais ativos que os zeólitos contendo terras raras com o mesmo grau de troca, porém menos ativos que o USY.

#### 6- ORIGEM DA ACIDEZ DE ZEÓLITOS DE RELAÇÕES Si / Al DISTINTAS E DIFERENÇAS EM RELAÇÃO A ALUMINOSSILICATOS AMORFOS

Devido à sua estrutura cristalina e estequiometria variável, os zeólitos possuem características únicas como: distribuição de tamanho de poros extremamente definida, acidez alta e ajustável, área específica interna alta e acessível através de aberturas de dimensões bem definidas, estabilidade térmica boa e ajustável, e capacidade hidrofóbica-hidrofílica ajustável.

A forte acidez protônica do zeólito face à do próton do seu análogo amorfo é explicada por Rabo e Gajda (35) através das estruturas em ponte de hidroxila ( I ) e silanol terminal com interação ácido(Lewis )- base( II ).



O zeólito responde ao ataque do próton (em presença de base) com um reajustamento na força das ligações da rede, de modo a evitar distorções locais que conduziriam a perdas de simetria de longo alcance e cristalinidade. As ligações Al-O ficariam mais fortes e equivalentes às de Si-O promovendo estabilização estrutural, com dominância da estrutura ( I ). Os oxigênios ligados ao Al tornam-se mais eletronegativos e a carga positiva dos prótons ligados ao oxigênio ponte entre átomos de Al e Si tende a aumentar. Contrariamente, aluminossilicatos amorfos respondem ao ataque do próton (em presença de base) reduzindo a força de ligação coordenativa entre o Al e oxigênio ponte. As interações entre Al e oxigênio diminuem, bem como a carga positiva efetiva do próton, resultando em uma ligação mais covalente e menos ácida tipo Si-OH terminal com dominância da estrutura ( II ).

Dependendo de sua composição química (relação Si /Al), zeólitos também comportam-se como eletrólitos fortes. Zeólitos ricos em Al e cátions (e/ou prótons) possuem alta capacidade de ionizar moléculas adsorvidas devido à alta polaridade dos grupos O-Na e/ou O-H e às polaridade e polarizabilidade das ligações Al-O. A forte interação entre moléculas polarizáveis e a superfície intracristalina fortemente polar dão lugar à uma alta concentração de reagentes, mesmo a temperaturas elevadas, favorecendo as reações bimoleculares. Um exemplo é a conhecida reação de transferência de hidrogênio de naftênicos a olefinas, fornecendo aromáticos e parafinas que ocorre na química do craqueamento em zeólitos ricos em Al. O comportamento de eletrólito forte estabiliza os carbocátions formados, que ficam fracamente ligados, por interação iônica, aos oxigênios da rede, e são classificados como "livres" e móveis, o que permite que adquiram a configuração termodinamicamente mais estável dentro da estrutura zeolítica. Zeólitos



enriquecidos com Si exibem fracas propriedades de eletrólitos fortes e a formação e estabilização dos carbocátions não dependerá desta propriedade. A perda da capacidade de solvatação é compensada pela forte polaridade da ligação OH e pela liberação da energia de desprotonação correspondente a tensão reversível introduzida pelo próton na estrutura, induzindo à formação de carbocátion que liga-se fortemente, em forma de "complexo", aos oxigênio da rede. Os mecanismos e energia envolvidos nas formações dos carbocátions "livres" ou "complexos" são diferentes; carbocátions "livres" requerem altas energias de ativação formando-se a temperaturas mais altas que as requeridas para formação dos carbocátions "complexos".

#### 7- CONCLUSÕES

Do ponto de vista mecanístico, as reações que se passam sobre zeolitos, não são diferentes das que se passam em outros óxidos ácidos. Entretanto, o seu comportamento peculiar de eletrólito forte e/ou força ácida de seus sítios vão determinar as diferenças em seletividade e atividade observadas. Estas características são fundamentalmente regidas pela relação Si/Al do zeólito.

Zeolitos ricos em Al comportam-se como eletrólitos fortes promovendo a concentração de reagentes nos espaços intracristalinos, e as reações bimoleculares com alta seletividade a parafinas e aromáticos. São entretanto menos ativos devido à menor força ácida de seus sítios e têm menor estabilidade térmica devido à heterogeneidade das ligações T-O-T.

Zeolitos ricos em Si têm as propriedades de eletrólitos fortes diminuídas, porém seus sítios ácidos são mais fortes, proporcionando maior atividade e suas ligações T-O-T mais equivalentes, proporcionando maior estabilidade térmica. São mais seletivos a olefinas.

Zeolitos desaluminizados hidrotermicamente são mais ativos que os de mesma relação Si/Al preparados por agentes químicos (de substituição isomórfica, agentes quelantes, etc.); este aumento de atividade é creditado à presença de espécies de Al não estruturais formadas durante o processo de estabilização por vapor. Entretanto, a remoção seletiva de espécies de Al de alta condensação pode resultar em um zeólito ainda mais ativo.

A otimização da atividade e seletividade de um componente zeolítico está basicamente centrada na otimização de sua relação Si/Al, mas envolve todas as etapas de modificações a que é submetido um zeólito após a sua

síntese. O grau de remoção de Na, os parâmetros de pré-estabilização (temperatura, pressão parcial do vapor etc.) e a incorporação de terras raras irão definir a natureza e uniformidade da distribuição das espécies de Al não estruturais, formadas durante a ultraestabilização. Um ajuste fino é conseguido pela lixiviação das espécies de Al de alta condensação, o que proporciona maior acessibilidade das moléculas reagentes aos centros ativos do componente zeolítico.

#### 8- REFERÊNCIAS

- 1-Uytterhoeven, J. B. et alii, J. Phys. Chem., 69,2117,(1965)
- 2-White, J. L. et alii, Trans. Faraday Soc., 63,461 (1967)
- 3-Ward, J.W., Hansford, R.C., J. Catal., 13,364,(1969)
- 4-Sherry, H.S., J. Phys. Chem., 70, 1158, (1966)
- 5-Olson, D. H., Dempsey, E. J. Catal. 13, 221, (1969)
- 6-Ward, J. W. J. phys. Chem., 73, 2086, (1969)
- 7-Camorim, V. L. D. L., Martins, R. L., 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador (BA) pag 90, (1991)
- 8-Mc Daniel C.V., Maher, P.K. "Molecular Sieves", Society of the Chemical Industry. pag 186, (1968)
- 9-Maher, P. K., Mc Daniel, C.V. U.S.Patent 3.293.192 (1966)
- 10-Hansford, R.C., U.S.Patent 3.354.077 (1967)
- 11-Janin, A. et alii, Zeolites, 11,391,(1991)
- 12-Lohse, U. et alii, Zeolites, 7,11,(1987)
- 13-Shannon, R.D. et alii, J. Phys. Chem., 89,4778, (1985)
- 14-Garralon, G. et alii, Zeolites, 9,84,(1989)
- 15-Camorim, V.L.D.L., et alii, 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado, (RS), pag 70 (1993)
- 16-Martins, R.L. et alii, trabalho não submetido a publicação
- 17-Martins, R.L. et alii, Zeolites for the Nineties, Proc. 8th Int. Conf., eds. J.C. Jansen, L. Moscou, and M.F.M. Post, Amsterdam, pag 75, (1989)
- 18-Guisnet, M., et alii, Catal. Lett., 4,299,(1990)
- 19-Engelhart, G. et alii, Zeolites, 3,233,(1983)
- 20-Lohse, U., et alii, J. Phys. Chem. 93,3677,(1989)
- 21-Corma, A., et alii, Appl. Catal., 59,267,(1990)
- 22-Martins, R.L. et alii, 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, (BA), pag.119,(1991)

- 23-Vitor, E.S., et alii, 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado, (RS) pag 160, (1993)
- 24-Gelin, P., Des Courieres, T., Appl. Catal. 72, 179, (1991)
- 25- Martins, R.L. et alii, 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado, (RS) pag 61, (1993)
- 26-Camorim, V.L.D.L., et alii, 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado, (RS) pag 59, (1993)
- 27-Guerra, S.R. et alii, 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, (BA) pag 1, (1991)
- 28-Arroyo, P.A., et alii, 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, (BA), pag 9, (1991)
- 29-Camorim V.L.D.L. et alii, XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Concepción, Chile, pag 475, (1994)
- 30-Mota, C.J.A., Martins, R.L., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 171, (1991)
- 31-Mota, C.J.A., Fong, C.L., 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, (BA), pag 27, (1991)
- 32-Mota, C.J.A., et alii, 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado, (RS) pag 69, (1993)
- 33-Mota C.J.A., et alii, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 15, 2297, (1994)
- 34-Martins R.L., et alii, XII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Segovia, Espanha, pag 1201, (1992)
- 35-Rabo, J.A., Gajda, G.J., Catal. Rev. Sci. Eng. 31, (4), 385, (1989-90)

J. Barrault<sup>1</sup>

## I - INTRODUCTION

Because of the global abundance of liquified petroleum gas and of methane [1], there is a strong, increasing interest in the potential use of these raw materials as sources of alkenes or / and of oxygenated compounds. Numerous works have been done in the last decade concerning the oxidative coupling of methane (OCM) and the selective oxidation of light paraffins (ethane, propane, butane). In this paper we will present recent results obtained in the selective conversion of propane to propene or in acrolein and acrylic acid over molybdenum catalysts. The second reaction would be the best way for the propane valorization but a two steps process based on a selective conversion of propane to propene could further used bismuth molybdates catalysts for the obtention of oxygenated compounds from propene [2-4].

These molybdenum catalysts have been also used for the one step propene oxidation in acrolein and acrylic acid by Moro-Oka et al [5-8]. They reported a 34 % selectivity for acrolein over  $\gamma$  Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>,  $\beta$  Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and  $\alpha$  Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [5, 6]. But the best results for acrolein synthesis were obtained with silver doped bismuth vanadomolybdate catalysts which gave a selectivity to acrolein of over 60 % for a 13 % conversion of propane [5, 6]. In our knowledge this type of catalyst is one of the most active for the formation of acrolein from propane. Nevertheless it seems that the definition of active centers is still under investigation. Moreover the catalytic properties reported by these authors seems also due to homogeneous oxidation and reactions occurring over the reactor walls [9].

Our objective in this field is to find i) new catalysts and ii) new trends between catalysts composition and activity-selectivity in the partial oxidation of propane. In order to progress in this way, we decided to study the catalytic properties of model catalysts containing bismuth and molybdenum, vanadium, tungsten or titanium belonging to Sillen or Aurivillius phases [10]. The important element concerning these materials of general formula Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [A<sub>n-1</sub> B<sub>n</sub> O<sub>3n+1</sub>] is that their composition, their electronic and physical properties can be changed by substitution of A and B elements without any significant modification of the structure. Thus one expect a change of the active centers and consequently of the catalytic properties. In fact, we have already shown that some of these phases were efficient catalysts for the oxidative coupling of methane [11, 12]. In this paper the catalytic properties of these phases will be compared to those obtained with i) bismuth molybdenum oxides supported on titania and ii) bulk bismuth-nickel-molybdenum oxides obtained by soft chemistry methods [13].

<sup>1</sup> Lab. de Catal. Chim. Org. - URA, CNRS 350 - France

## II - SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS

### II.1 - Lamellar perovskites

This structural family with the general formula  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  belongs to the well known Aurivillius phase type [10] where a  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -layer is intercalated between  $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  perovskite like sheets with a thickness of  $n$  sharing corner octahedra. The relative disposition of these perovskite-blocks is similar to that observed in the  $\beta$   $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  [14]. The relative shift between two adjacent layers is  $a/\sqrt{2}$  along  $[110]$  axis. The texturing  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -layer is built up from  $\text{BiO}_4$  square pyramids pointing alternatively along  $[001]$  and  $[00\bar{1}]$  sharing all their oxygenated vertices. The  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  network is schematically presented in Figure 1.

These bismuth compounds are synthesized in air, using a platinum crucible, from stoichiometric mixtures of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , alkaline and alkaline-earth carbonates and transition metal oxide, at temperatures ranging from 1223 to 1423 K. It can be outlined that these bismuth phases are easy to prepare because it is not necessary to use an excess of one of the reagents as for  $\text{M}^{\text{I}}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  compounds. Furthermore, the reaction time can be reduced. Several modifications involving changes of the A subarray (Ca, Sr, Ba) or changes of the  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -layer of Bi(III) by lone pair cations ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ) and also in the thickness together with the chemical nature of the transition metal of the perovskite blocks have been carried out. As an example, substitution of tantalum for niobium decreases the covalency inside the  $\text{MO}_6$  octahedra.

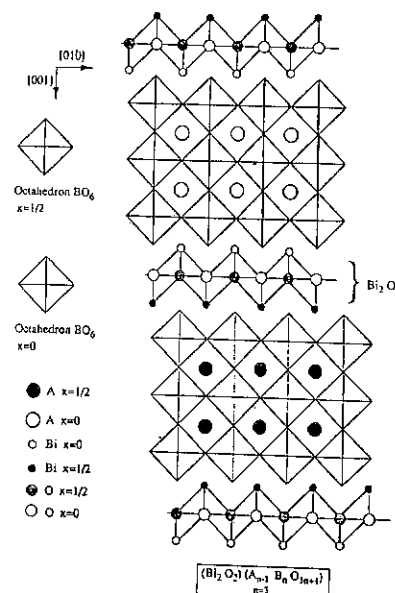


Fig. 1. Network of  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  Aurivillius phases.

Furthermore, in order to check the specific area influence, one part of each preparation was finely ground. After this mechanical treatment, a slight broadening of the lines in the X-ray pattern was observed for some compounds. Cell parameters were determined from Guinier camera data recorded at room temperature. For some phases, the symmetry seems to be but is not tetragonal whereas it appears orthorhombic for others. Indeed all the synthesized compounds were ferroelectric at room temperature, their symmetry is effectively orthorhombic.

### II.2 - Bismuth-molybdenum-titania catalysts

These solids were prepared by impregnation of titania (P 25 from Degussa) with aqueous solutions of bismuth nitrate and / or molybdenum oxide (nitric solution). After drying the samples were calcined at  $600^\circ\text{C}$  for 1 h.

A standard XRD analysis showed the presence both of anatase and rutile species, anatase being the main phase, but trace of bismuth and/or molybdenum oxides could not be found by this method.

XPS results showed that there was an important surface enrichment into bismuth and molybdenum in the fresh catalyst. During the propane oxidation, we also noticed for the (3.4Bi-4.8Mo)/ $\text{TiO}_2$  catalyst an increase of the content of molybdenum, so that the Mo/Bi atomic ratio varied from 2.1 to 2.6 (the bulk ratio was about 1.5).

Following electron microscopy characterization, we observed  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (traces). By high resolution XRD (INEL) techniques,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$  and amorphous  $\text{MoO}_3$  were characterized in the fresh catalyst while a new phase  $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$  appeared during the reaction.

Finally, even though the materials were not homogeneously dispersed, there is strong evidence of the formation of bismuth-molybdate phases on the titania surface.

### II.3 - Bismuth-nickel-molybdenum catalysts

These materials were coprecipitated in order to obtain a significant surface area ( $5\text{-}50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). The preparation procedure is an optimization of those proposed by Mazzocchia [15, 16] and Schrader [17].  $\beta$   $\text{Ni Mo O}_4$  is obtained after a thermal treatment of the  $\alpha$  phase at  $700^\circ\text{C}$  in oxygen for 1 h. Nevertheless this ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) transition is reversible and occurs at a temperature below  $300^\circ\text{C}$  [15]. All the XRD diagrams show the presence of the monoclinic  $\alpha$   $\text{Ni Mo O}_4$  phase and / or the orthorhombic  $\alpha$   $\text{Mo O}_3$  phase. In order to compare all the (Ni-Mo) samples, we have used a molar ratio  $\text{RA} = \alpha \text{ Mo O}_3 / \alpha \text{ Mo O}_3 + \alpha \text{ Ni Mo O}_4$ .

Some of the previous samples have been modified by bismuth compounds. These modifications resulted of an impregnation of bismuth salt or of a precipitation of bismuth hydroxide over the [nickel-molybdenum] solids.

### III - CATALYTIC RESULTS

#### III.1 - Aurivillius and Sillen phases

The main catalytic results are reported in Table 1. We can observe that the activity of these phases was rather low even at high temperature. Nevertheless, a significant selectivity for propene (80%) was obtained in addition to a small fraction of oxygenated compounds. The nature of these compounds depends on the catalyst, acrolein being the main product with  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{MoO}_4$  (LT), whereas acetone and ethanal are formed with  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{MoO}_4$  (HT) or  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

Table 1 : Partial oxidation of propane on various Aurivillius and Sillen phases

Solid	Conversion (%)		Selectivity (%)					
	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$<\text{C}_3$	CO	$\text{CO}_2$	$\Sigma\text{Oxyg.}$	acrol.
$(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{MoO}_4$ (LT)	4.9	17	67	13	6	6	8	6
$(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{MoO}_4$ (HT)	4.2	9	79	9	2	3	7	1
$(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{WO}_4$	2.4	10	76	11	3	8	2	-
$(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{VO}_{3.5}\text{Ti}_{0.5}$	2.0	9	80	8	2	7	3	1
$(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	5.1	24	64	10	1	20	5	1

Experimental conditions:  $T = 773 \text{ K}$ ,  $P = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He} = 3/1/1$ ,  $F/W = 1500 \text{ cm}^3 \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

At higher temperature, a significant homogeneous reaction took place. In comparison with results recently published on V-Mg-O [18-20], on catalysts derived from niobium pentoxide [21] or on B-V-O [22,23], the catalytic properties of Aurivillius and Sillen phases are rather significant. Moreover, when the experimental conditions (space velocity, partial pressure and temperature) were changed, appreciable changes of activity and selectivity were obtained as for  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{MoO}_4$  (LT) in Table 2. Indeed, by decreasing the space velocity and increasing oxygen partial pressure, there are a significant increase of propane conversion and of acrolein selectivity. The changes in catalytic properties versus oxygen partial pressure or space velocity are in agreement with consecutive reactions as already proposed by Moro-oka [8] and Ai [24]:

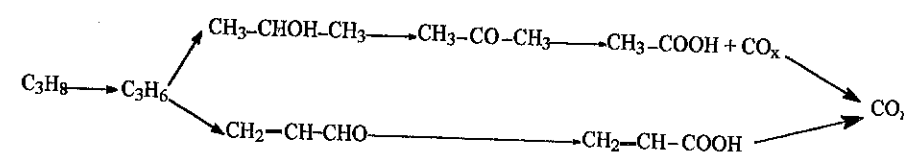


Table 2 : Partial oxidation of propane in presence of  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{MoO}_4$  (LT). Influence of experimental conditions ( $T : 773 \text{ K}$ ).

Molar ratio	Space velocity	Conversion (%)		Selectivity (%)					
		$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$<\text{C}_3$	CO	$\text{CO}_2$	$\Sigma\text{Oxyg.}$	(a)
3/1/1	3000	2.0	5	74	11	3.5	4	7.5	74
3/1/1	1500	4.9	17	67	13	6	6	8.0	73
3/2/0	3000	3.0	5	75	8	6	4	7	50
3/2/0	1500	7.9	30	66	9	10	7	8.0	50
3/2/0	750	17.5	60	42	12	16	8	22.0	21

(a) : acrolein /  $\Sigma$ oxygenated compounds (%)

In this part of our work, we showed that the Aurivillius and Sillen phases are selective catalysts for the partial dehydrogenation of propane into propene. However due to the small surface areas ( $1\text{-}3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) the activity of these materials is rather low and the reaction must be carried out at high temperature.

#### III.2 - Bismuth-molybdenum-titania catalysts

In order to improve the catalytic performance of the Bismuth-molybdate system we tried to disperse it on a titanium dioxide support. Such supported catalysts have been already used in the selective oxidation of propene [25, 26], butadiene [27]. More recently the ODH of propane has been performed in presence of  $[\text{Bi Mo}]\text{-TiO}_2$  promoted with potassium [28]. Indeed the dispersion of molybdenum species over  $\text{TiO}_2$  increases the catalytic performances which could be due to a modification of the structure and physicochemical properties of molybdenum oxide(s). Therefore these solids have been characterized by different techniques [28-36] and the corresponding results have been used in this study.

In table 3, the activity and the selectivity of  $\text{Mo} / \text{TiO}_2$  and of  $\text{Bi-Mo} / \text{TiO}_2$  catalysts are compared. The addition of bismuth strongly decreases the propane conversion and the acetic acid formation but the selectivity to acrolein and acrylic acid are greatly enhanced specially for the  $\text{Bi(3)-Mo(5)} / \text{TiO}_2$  catalyst.

Table 3 : Propane oxidation over Bi-Mo / TiO<sub>2</sub> catalysts

Temp. (°C)	Conv. (%)		Selectivity (%)							
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	ΣOxy.	acro.	Acet.	Acry.	
<b>5Mo/Ti(P)</b> 43 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>										
325	8.9	76	6	38	19	37	0.7	32.0	3.1	
350	11.7	100	4	39	18	39	0.7	29.5	5.7	
<b>3Bi5Mo/Ti(P)</b> 27 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Bi/Mo = 0.7										
350	0.4	6	36	19	22	23	22.5	-	-	
425	5.5	50	13	25	26	35	14.1	1.1	16.2	
<b>5Bi5Mo/Ti(P)</b> 26 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Bi/Mo = 1.0										
350	0.4	3	44	11	21	24	23.5	-	-	
425	2.6	27	20	23	38	16	16.0	-	-	

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/He : 60/20/20 (% vol. CNTP), D<sub>t</sub> = 1.5 l.h<sup>-1</sup>, m = 1.0 g  
 acro. : acrolein, Acet : Acetic acid, Acry : Acrylic acid.

The influence of reaction temperature on the catalytic properties of the Bi(3) Mo(5) / TiO<sub>2</sub> catalyst is presented in table 4. The acrylic acid selectivity (and yield) increases up to 425°C, temperature from which we observe a more significant oxidation into carbon dioxide.

Table 4 : Influence of reaction temperature in the propane oxidation over the Bi(3) - Mo(5) - TiO<sub>2</sub> catalyst.

Temp. (°C)	Conv. (%)		Selectivity (%)						
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<C <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	ΣOxy.	acro.	Acry.
375	0.9	12	29	5	21	27	18	17.9	-
400	2.0	23	24	2	26	30	18	15.0	3.4
425	5.5	50	13	1	25	26	35	14.1	16.2
450	7.8	81	11	3	28	33	25	15.3	6.6

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/He : 60/20/20 (% vol. CNTP), D<sub>t</sub> = 1.5 l.h<sup>-1</sup>, m = 1.0 g [ <C<sub>3</sub> : CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ]

When the ratio C<sub>3</sub> / O<sub>2</sub> is increased (table 5) there is also an increase of the formation of acrylic acid without significant change of the propene and CO<sub>x</sub> selectivities. Nevertheless one observed a deactivation of the catalyst during the reaction in "more reducing conditions" due to the formation of a new Bi<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub> phase and a slight change of the surface Bi / Mo ratio.

Table 5 : Influence of relative partial pressure of oxygen in the propane oxidation over a Bi(3) - Mo(5) - TiO<sub>2</sub> catalyst.

C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> /He (%vol.)	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> (vol.)	Conv. (%)		Selectivity (%)						
		C <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<C <sub>3</sub>	CO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub> /CO	ΣOxy.	acro.	Acry.
60/40/0	1.5	8.7	40	15	3	50	1.05	32	16.0	9.0
60/20/20	3	4.6	45	17	2	54	1.08	27	13.0	10.2
60/12/28	5	4.1	60	14	2	50	1.10	33	12.9	18.7

T = 425°C, D<sub>t</sub> = 1.5 l.h<sup>-1</sup>, m = 1.0 g

In comparison with bulk α MoO<sub>3</sub>, the dispersion of such oxide on Titania (anatase) increases both the surface area and the formation of coordinatively unsaturated Mo<sup>6+</sup> sites so that Mo<sup>5+</sup> sites have a less important role. This result could be due to an epitaxial growth of MoO<sub>3</sub> on a (010) plan of TiO<sub>2</sub> [28, 30, 36]. Moreover all the catalytic results could be interpreted with the two consecutive reactions presented above. The first one, involving Mo<sup>5+</sup> species, forms acetic acid via isopropyl alcohol and acetone. In the second sequence, acrolein and acrylic acid are produced with the participation of Mo<sup>6+</sup> species. When the reaction temperature is increased the first reactional way is favoured due to the surface restructuring of molybdenum polyhedra leading to Mo<sup>5+</sup> species. The addition of bismuth to a Mo/TiO<sub>2</sub> catalyst decreases the activity and specially the acetic acid formation. This is quite in agreement with the bulk and surface characteristics of these solids on which the Mo<sup>5+</sup> sites density is lower.

### III.3 - Nickel-molybdenum catalysts

In order to improve the activity of the previous solids we decided to incorporate a M<sup>II</sup> ion (such Ni<sup>II</sup>) in the bismuth-molybdenum system and we studied first the Nickel-molybdenum series. Mazzocchia et coll. evidenced the dehydrogenating properties of NiMoO<sub>4</sub> phases in the ODH of propane [15, 37] and of ethane [38]. Moreover there authors have also found a synergetic effet on the acrylic acid selectivity in adding MoO<sub>3</sub> to αNiMoO<sub>4</sub> [16]. In fact Schrader et coll. have shown that the nickel molybdenum catalysts contained mainly a mixture of αNiMoO<sub>4</sub> and αMoO<sub>3</sub> [17, 39], the interaction of which governing the catalytic properties. This particular fact was demonstrated during the deposit of an αNiMoO<sub>4</sub> film on to a (010) plan of αMoO<sub>3</sub> [40]. Two types of explanations for such effects

- i) a geometrical one with reciprocal blockage and restructuring effects [41, 42],
- ii) the "remote control effect" theory proposed by Delmon et coll. [4].

• Influence of MoO<sub>3</sub> on the catalytic properties of αNiMoO<sub>4</sub>

Compared to αNiMoO<sub>4</sub> and αMoO<sub>3</sub> phases, the mixed systems [αMoO<sub>3</sub> + αNiMoO<sub>4</sub>] have very different activity and selectivity (table 6).

Table 6 : Propane oxidation over [αMoO<sub>3</sub> - αNiMoO<sub>4</sub>] catalysts

RA	Conv. (%)		Selectivity (%)							
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub> /CO	ΣOxy.	etha.	acro.	Acet.	Acry.
0.01	5.0	48	42	52	2.39	3	1.2	2.2	-	-
0.06	5.1	46	46	48	1.65	3	0.8	0.8	0.4	-
0.25	11.8	82	35	35	0.92	30	0.7	1.6	13.9	13.0
0.48	10.0	77	40	40	0.86	20	0.8	1.7	8.1	8.2
0.83	6.3	46	48	36	0.67	15	0.8	1.8	6.0	5.8
1.00	0.5	5	75	24	0.52	1	-	0.6	-	-

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/He : 60/20/20 (% vol. CNTP), D<sub>t</sub> = 1.5 l.h<sup>-1</sup>, m = 1.0 g

The propane conversion and the selectivity for acetic and acrylic acids present a maximum for a RA ratio of about 0.25. Moreover when MoO<sub>3</sub> increases the ratio CO<sub>2</sub>/CO decreases especially when 0 ≤ RA ≤ 0.25. A competition between the acids formation and their consecutive oxidation is quite evident when the relative amount of αMoO<sub>3</sub> (with reference to αNiMoO<sub>4</sub>) is varied.

• Influence of a thermal treatment at 700°C

In table 7 are presented the catalytic properties of [NiMoO<sub>4</sub> - MoO<sub>3</sub>] catalysts after a thermal treatment at 700°C under oxygen atmosphere (RA' = αMoO<sub>3</sub>/βNiMoO<sub>4</sub> + αMoO<sub>3</sub>). In comparison with results reported in table 6, this activation procedure decreases the propane conversion especially when RA' > 0.06 which could be related to a decrease of the surface area. Nevertheless, these changes are particularly significant for RA' = 0.24 and 0.83 because the acids formation is completely suppressed.

Table 7 : Propane oxidation over (MoO<sub>3</sub> - NiMoO<sub>4</sub>) activated at 700°C under oxygen

RA'	BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		Conversion (%)		Selectivity (%)		
	(1)	(2)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	ΣOxy.
βNiMoO <sub>4</sub>	44	23	5.9	32	67	24	6
0.06	42	19	6.3	33	67	20	12
0.25	30	6	1.0	3	90	6	2
0.83	10	3	1.2	4	89	9	1
αMoO <sub>3</sub> (3)	4	4	0.5	5	76	24	ε

RA' = αMoO<sub>3</sub>/(βNiMoO<sub>4</sub> + αMoO<sub>3</sub>) - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/He : 60/20/20 (% vol. CNTP), T = 375°C,

D<sub>t</sub> = 1.5 l.h<sup>-1</sup>, m = 1.0 g

(1) and (2) before and after the catalytic test

(3) activation at 550°C (under helium).

Examination of ESCA and XRD characterizations done after the catalytic experiments reveals a surface enrichment in molybdenum with a specific (010) orientation of crystal faces of MoO<sub>3</sub>. Nevertheless the crystalline structure of the solids is not strongly modified so that a partial covering of NiMoO<sub>4</sub> with MoO<sub>3</sub> could be the more important fact resulting from the thermal treatment.

III.4 - Bismuth-nickel-molybdenum catalysts

The [αNiMoO<sub>4</sub> - αMoO<sub>3</sub>] catalysts with a ratio RA = 0.83 or 0.25 have been chosen as references (or supports) and the effect i) of bismuth content (precipitation) and ii) water have been studied.

• Influence of bismuth content a [Ni<sub>0.17</sub>MoO<sub>x</sub>] catalysts

The results of table 8 demonstrated that the addition of a very small amount of bismuth significantly increases the selectivity for acrolein and acrylic acid without change of the propane conversion. Simultaneously the propene formation and the acetic acid production are decreased which is a quite important result with regard to the effect of bismuth on the reaction scheme.

Table 8 : Influence of bismuth on the propane conversion over  $[\alpha\text{MoO}_3 + \alpha\text{NiMoO}_4]$  catalysts  $RA = 0.83$

Catalyst	BET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Conv. (%)		Selectivity (%)							
		$\text{C}_3$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{CO}_x$	$\text{CO}_2/\text{CO}$	$\Sigma\text{Oxy.}$	etha.	acro.	Acet.	Acry.
$^{\text{Ni}}_{0.17}\text{MoO}_x$ (*)	10	10.8	82	42	40	0.64	17	0.6	2.1	5.7	8.4
$\text{Bi}_{0.02}/\text{Ni}_{0.18}\text{MoO}_x$	7	8.8	73	22	48	0.86	28	0.8	8.8	1.6	16.3
$\text{Bi}_{0.06}/\text{Ni}_{0.18}\text{MoO}_x$	8	9.6	82	21	47	0.87	29	1.3	8.4	2.8	16.6
$\text{Bi}_{0.17}/\text{Ni}_{0.16}\text{MoO}_x$	6	8.4	69	29	44	0.88	24	1.9	9.0	1.8	10.7

$\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He} : 60/20/20$  (% vol. CNTP),  $T = 425^\circ\text{C}$ ,  $D_i = 1.5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $m = 1.0 \text{ g}$ , (\*)  $T = 400^\circ\text{C}$

• Influence of bismuth and water on a  $[\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_x]$  catalysts

$\alpha$ ) As for the preceding example the bismuth addition to the  $[\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_x]$  catalyst increases the selectivity for acrolein and acrylic acid and decreases the acetic acid formation as well as that of propene (table 9).

Table 9 : Influence of bismuth and water on the propane conversion over a  $[\alpha\text{MoO}_3 + \alpha\text{NiMoO}_4]$  catalyst -  $RA = 0.25$

(1)	1/VVH ( $^\circ\text{C}/(\text{h})$ )	1/VVH ( $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Conv. (%)		Selectivity (%)									
			$\text{C}_3$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{CO}_x$	$\text{CO}_2/\text{CO}$	$\Sigma\text{Oxy.}$	etha.	acro.	Acet.	Acry.		
$\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_x$			29 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$											
	375/3.3	0.66	11.8	82	35	35	0.92	30	0.7	1.6	13.9	13.0		
$\text{Bi}_{0.02}/\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_x$			18 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$											
	375/3.5	0.66	8.3	62	26	36	1.05	37	1.0	5.9	6.9	23.1		
	425/6.1	0.66	13.9	100	23	38	1.22	35	1.5	5.5	6.8	20.5		
	425/7.3	0.33	14.0	97	24	34	0.98	39	1.3	7.6	5.0	24.5		
Substitution of He with $\text{H}_2\text{O}$														
	425/10.8	0.3334	14.7	98	22	28	0.92	47	1.3	6.6	8.2	30.6		

$\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{X} : 60/20/20$  (% vol. CNTP) (X : He or  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $m = 1.0 \text{ g}$  (1) catalyst temperature/reaction time

At a temperature of  $425^\circ\text{C}$  instead of  $375^\circ\text{C}$ , there is an enhancement of the propane conversion without a significant change of the products distribution, except an increase of the  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ratio.

$\beta$ ) In the selective oxydation of hydrocarbons in oxygenated compounds like acids, water is introduced in the reagents. Such additive can induce different phenomena in the oxidation : kinetics effects and catalyst modification are the main ones. If there is no clear evidence concerning the second point, it is well known that the addition of water favours the desorption of oxygenated compounds. In the experiment presented in table 9 this hypothesis is clearly evidenced since the selectivity for oxygenated compounds particularly for acrylic acid increases from 25 % to 31 %. Moreover this result is obtained without change of the propane conversion and we also noticed that the total oxidation in carbon oxides is inhibited by water.

$\gamma$ ) In the specific conditions used in our experiment, a selectivity of 50 % in oxygenated compounds, containing mainly acrolein and acrylic acid, is obtained for a propane conversion of about 15 % and at complete conversion of oxygen.

#### IV - CONCLUSION

This work presents results obtained with three types of catalysts ; perovskites,  $\text{BiMo}/\text{TiO}_2$  and bulk Bi Ni-Mo systems studied in more reducing conditions than those of other works reported in the literature. Indeed in presence of a high propane partial pressure it is postulated an increase of the number of  $\text{Mo}^{5+}$  centers and as low reoxidation step. The second hypothesis was that the bismuth additive would favour the formation of oxygenated compounds.

In presence of lamellar perovskites even at high temperature we have observed a significant and selective propane dehydrogenation. When  $\text{TiO}_2$  - supported catalysts are used, acetic acid is the main oxygenated product over  $\text{MoO}_3 - \text{TiO}_2$  while acrolein and acrylic acid are predominant ones after bismuth addition. In a first approach the first step is favoured by the presence of  $\text{Mo}^{5+}$  active centers the number of which being strongly decreased after the addition of bismuth.

In agreement with previous works of Mazzocchia et coll., it has been shown that the properties of nickel molybdate catalysts is greatly dependant of the molybdenum coordinence and of the  $\text{MoO}_3$  content. The propane oxydation occurs mainly in the presence of a  $\beta\text{NiMoO}_4$  phase (containing tetrahedral molybdenum centers). When the reaction is carried out with  $[\text{NiMoO}_4 - \text{MoO}_3]$  systems, a synergetic effect both for the activity and the selectivity is obtained when the molar ratio :  $\alpha\text{MoO}_3/\alpha\text{MoO}_3 + \alpha\text{NiMoO}_4$  is about 0.25. According to

Schrader et coll., a reciprocal coverage of the two phases ( $\alpha\text{MoO}_3$ ,  $\alpha\text{NiMoO}_4$ ) can lead to changes of the surface structure. In the same way, the activity decreases after a thermal treatment at 700°C is attributed to the covering of " $\beta\text{NiMoO}_4$ " with  $\text{MoO}_3$ . The two-warys reaction scheme involved above for BiMo/TiO<sub>2</sub> catalysts is also valid for bulk catalysts involving different types of molybdenum species, the kinetics constants of some reaction steps being particularly modified by water. Indeed the desorption and the acids selectivity are greatly favoured when water is added to the reagents stream while keeping the same activity.

#### REFERENCES

- [1] J. Saint-Just et J. M. Basset, *Rapport d'Activité PIRSEM*, **1** (1990) 183.
- [2] K. Weissermel et H. J. Arpe, *Chimie Industrielle*, Ed. : Masson, Paris (1981).
- [3] D. J. Hucknall, *Selective Oxidation of hydrocarbons*, Ed. : Academic Press, London et New York (1974).
- [4] L. T. Weng et B. Delmon, *Appl. Catal. A General*, **81** (1992) 141.
- [5] Y. C. Kim, W. Ueda et Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.*, (1989) 531.
- [6] Y. C. Kim, W. Ueda et Y. Moro-Oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989) 652.
- [7] Y. C. Kim, W. Ueda et Y. Moro-Oka, *Stud. Surf. Sci. Catal., New Developments in Selective Oxidation*, Ed. : G. Centi et F. Trifiro, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **55** (1990) 491.
- [8] Y. C. Kim, W. Ueda et Y. Moro-Oka, *Appl. Catal.*, **70** (1991) 175.
- [9] V. Soenen-Lebeau, Thèse, Lyon France (21-10-1991).
- [10] B. Aurivillius, *Arkiv Kem.* **1** (1949) 469.
- [11] C. Grosset, Thesis, Poitiers, France (1991).
- [12] J. Barrault, C. Grosset, M. Dion, M. Ganne and M. Tournoux, *Catal Letters*, **16** (1992) 203.
- [13] L. Magaud, Thesis, Poitiers, France (1994).
- [14] M. Dion, M. Ganne and M. Tournoux, *Rev. Chim. Min.* **23** (1986) 61.
- [15] C. Mazzocchia, C. Aboumradi, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Herrmann et G. Thomas, *Catal. Lett.*, **10** (1991) 181.
- [16] C. Mazzocchia, F. Di Renzo, P. Centola et R. Del Rosso, Proceeding 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, (1982) 406.
- [17] U. Ozkan et G. L. Schrader, *J. Catal.*, **95** (1985) 120.
- [18] D. S. H. Sam, V. Soenen and J. C. Volta, *J. Catal.*, **123** (1990) 417.
- [19] K. T. Nguyen and H. H. Kung, *J. Catal.*, **122** (1990) 415.
- [20] M. C. Kung and H. H. Kung, *J. Catal.*, **134** (1992) 668.

- [21] R. H. H. Smits, K. Seshan and J. R.H. Koss, *Stud. in Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Ed., **72** (1992) 221.
- [22] A. Cherrak, R. Hubaut, Y. Barbaux and G. Mairesse, *Catal. Lett.*, **15** (1992) 377.
- [23] A. Cherrak, Thesis, Lille, France, (1993).
- [24] M. Ai, *Catal. Today*, **13** (1992) 679.
- [25] M. Abon, J. Massardier, B. Mingot, J. C. Volta, N. Floquet et O. Bertrand, *J. Catal.*, **134** (1992) 542.
- [26] J. G. Eon, E. Bordes, A. Vejux et P. Courtine, Proceedings of the 9th International Symposium on Reactivity of Solids, Ed. : K. Dyrek, J. Haber et J. Nowotny, PWN, Warnzac (1982) 603.
- [27] D. Vanhove, S. R. Op, A. Fernandes et M. Blanchard, *J. Catal.*, **57** (1979) 253.
- [28] M. Del Arco, C. Martin, V. Rives, V. Sanchez-Escribano, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli et P. Malet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** ; **7** (1993) 1071.
- [29] S. R. Stampfl, Y. Chen, J. A. Dumesic, C. Niu et C. G. Hill, *J. Catal.*, **105** (1987) 445.
- [30] T. Machej, B. Doumain, B. Yasse et B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, **84** ; **11** (1988) 3905.
- [31] K. Y. S. Ng et E. Gulari, *J. Catal.*, **92** (1985) 340.
- [32] K. Segawa, D. S. Kim, Y. Kurusu et I. E. Wachs, Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis, Oxide catalysts and Catalyst Development, Calgary (1988) 1960.
- [33] C. Martin, M. J. Martin et V. Rives, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Ed. : P. Ruiz et B. Delmon, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **72** (1992) 415.
- [34] N. Spanos, H. K. Matralis, C. Kordulis et A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **136** (1992) 432.
- [35] M. Del Arco, S. R. G. Carrazan, C. Martin, I. Martin et V. Rives, *Spectrochimica Acta. A*, **50** ; **1** (1994).
- [36] G. C. Bond, S. Flamerz et L. V. Wijk, *Catal. Today*, **1** (1987) 229.
- [37] C. Mazzocchia, C. Aboumradi, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Herrmann et G. Thomas, *Catal. Lett.*, **10** (1991) 181.
- [38] A. Kaddouri, R. Anouchinsky, L. Carballo et C. Mazzocchia, II World Congress & IV European Workshop Meeting, New Developments in Selective Oxidation, Benalmadena, Espagne, Septembre 20-24 (1993) P34.
- [39] G. L. Schrader, U. Sivrioglu et M. A. Basista, Proceeding 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, (1982) 415.
- [40] J. Y. Zou et G. L. Schrader, II World Congress & IV European Workshop Meeting, New Developments in Selective Oxidation, Benalmadena, Espagne, September 20-24 (1993) A2.
- [41] U. Ozkan et G. L. Schrader, *J. Catal.*, **95** (1985) 137.
- [42] U. Ozkan et G. L. Schrader, *J. Catal.*, **95** (1985) 147.



The Model System Approach to Heterogeneous Catalysis<sup>1</sup>

. Fabio H. Ribeiro<sup>2</sup>

. Gabor A. Somorjai<sup>3</sup>

1 - ABSTRACT

Small area (~ 1 cm<sup>2</sup>) single crystals, thin films, and polycrystalline foils have been utilized as model catalysts over the past two decades. Surface characterization in ultra high vacuum combined with high pressure, high temperature kinetic studies established structure-reactivity and composition-reactivity relationships for many model transition metal catalyst systems. As a result, new concepts have been uncovered that include; identification of high coordination sites and defect sites (steps and kinks) as active sites, adsorbate induced restructuring of surfaces, the role of stagnant chemisorbed overlayers on active surfaces and the roles structure and bonding modifiers play during reactions. The rate and selectivity obtained over single crystals are the standard in heterogeneous catalysis.

2 - INTRODUCTION

The heterogeneous catalysts employed in technology are complex, high surface area materials that are optimized to work for millions of turnovers without deactivation at high reaction rates and selectivity. In addition to the active catalyst components that are often small particles of transition metals or oxide surfaces in a given defect state and stoichiometry, the high surface area support provides the proper binding and interface to stabilize the catalyst. Additives are introduced to "promote" stability, high activity, and high selectivity. All these catalyst components may be altered as new generations of more selective, higher activity, and better deactivation resistant catalysts are formulated that also can be regenerated more easily once poisoned.

The principles of catalyst development have been laid down by Mittasch [1, 2] in the 1920's and it involves an empirical screening process of many catalytic materials and additives until the most promising combination is found. This approach of research to find a new catalyst system is still followed in many laboratories.

A great deal of knowledge has been accumulated in catalysis science over the past few decades. High surface area crystalline oxides, zeolites, have been synthesized which possess variable pore structure and variable acidity. Surface science characterization techniques permit the determination of surface structure and surface composition (including oxidation states) on an ever smaller spatial scale. Since many of the

<sup>1</sup>Parts of this contribution will appear in the Handbook of Heterogeneous Catalysis, Edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH, Weinheim, Germany  
<sup>2</sup>Lawrence Berkeley National laboratory, Staff Scientist  
<sup>3</sup>University of California at Berkeley and Lawrence Berkeley National laboratory (LBNL), Professor of Chemistry and Director of the Surface Science and Catalysis Program at LBNL

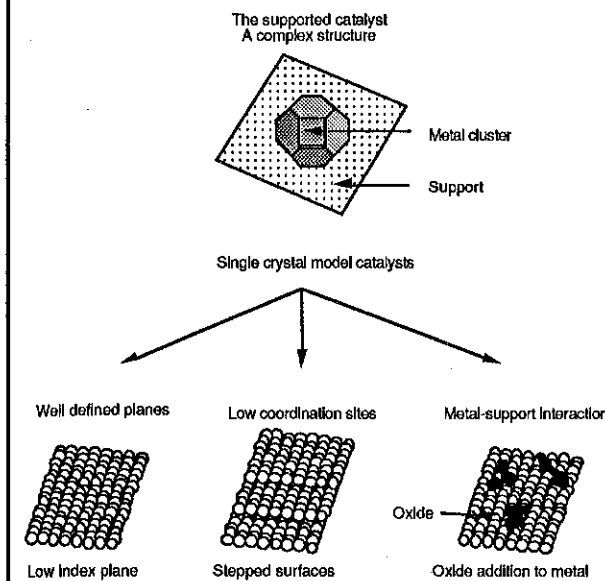


Figure 1 - An illustration of the use of single crystals to study the properties of supported catalysts.

its structure was changed or/and additives were deposited in known concentration, one by one, and the effects of these surface alterations on catalytic activity and selectivity were monitored. We developed [3] a reactor with a small volume (~ 100 ml) that could be used in combination with an ultra high vacuum system (Figure 2). The crystal surface was cleaned in ultra high vacuum system (UHV), then it was inserted in the

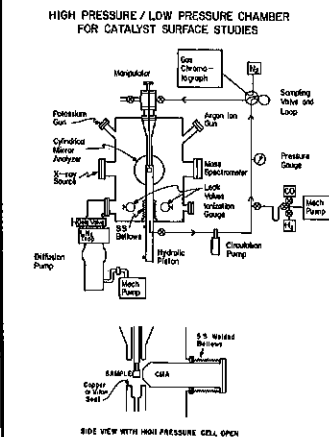


Figure 2 - Scheme of a high pressure/low pressure reaction cell for catalyst surface studies.

high pressure reactor where the reaction was carried out and its kinetics was monitored by gas chromatography. Then the reaction was interrupted, the model catalyst was moved to UHV again for determination of its surface composition, changes of its surface structure, and for introducing new additives.

The next challenge in instrumentation is to characterize the sample under reaction conditions. The present limitation is that many of the techniques in surface science cannot be used at a high pressure. Even for the ones that can be used at a high pressure, the measurements are difficult to carry out due to the small area of the sample, which translate into a low signal to noise ratio. Despite these difficulties, progress is being made in this area [4]. The technique most widely used is probably reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIRS) used for surface vibrational spectroscopy. One disadvantage with this technique however is that the gas phase contribution may interfere strongly with the surface contribution. This problem is alleviated with the nonlinear

surface characterization techniques were only useful for external surfaces and could not interrogate the micropores of high surface area catalysts, small area foils, thin films, and single crystals were studied increasingly as "model" catalysts. Figure 1 illustrates some of the features of high surface area catalysts and how single crystals can be used to model them. The concept that developed in my laboratory in the early 1970's was to use small area, about 1 cm<sup>2</sup>, well-characterized surfaces of transition metals, mostly in single crystal form and attempt to carry out catalytic reactions over this surface under conditions of high pressures and temperatures that are commonly utilized in the industrial

technology. If the surface was unreactive,

optics techniques of sum frequency generation (SFG) another vibrational spectroscopic technique [5]. This technique is sensitive only to the species adsorbed on the surface, although some loss of signal will occur by absorption of the radiation by the gas or liquid phase surrounding the sample. Other promising techniques are atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy. These techniques can be used at high pressures and even in the liquid phase with atomic resolution to detect the atomic surface structure and its changes during the reaction.

This model catalyst approach builds our understanding of the complex catalyst system by constructing it component by component. It is the opposite of what has been practiced when starting with the complex multicomponent catalyst system. In this paper we show how new concepts of heterogeneous catalysis have been uncovered by the model catalyst studies. We shall also show how this approach may lead to the development of new "high-technology" catalysts in the future.

### 3 - EXAMPLES OF STUDIES WITH SINGLE CRYSTALS

Since the pioneering work of I. Langmuir on model systems, concepts and new ideas in heterogeneous catalysis have been inspired by model systems. Studies with single crystals proved to be specially powerful in that respect. The examples below are a sample of the concepts that were developed using single crystals. Many other important contributions made in this area are not included here but have been described elsewhere [6].

#### 3.1 - The active site

To find the arrangement of atoms responsible for the catalytic action is one of the key questions in the study of catalysis. Yet, it is one of the most difficult questions to answer. One example where there is a strong correlation between the type of catalytic site and the turnover rate is the catalytic reaction of ammonia synthesis ( $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ). Figure 3 shows surface structure arrangements of a Fe single crystal surface [7]. Note how the number of nearest neighbors (denoted as  $C_i$ ) changes as different planes are exposed. These different arrangement of atoms may have different chemical properties. In fact, Figure 4 shows that the turnover rates for the various planes illustrated in Fig. 3 vary greatly. The structures that are more open and that contain  $C_7$  sites are the most active ones. The (110) structure does not allow the adsorbed nitrogen species to bind with second and third layer atoms and probably for this reason the rate for the synthesis of ammonia is some 500 times lower than on the (111) structure.

Additional evidence on the nature of active sites comes from the comparison of turnover rates on industrial, supported, and single crystal catalysts (Fig. 5). For the calculation of turnover rates, the number of active sites for the supported and the industrial catalysts were measured by  $N_2$  chemisorption at 573 K [8], and for the Fe(111) single crystal it was assumed that there is one active site per Fe atom on the surface ( $C_7$  sites) [9, 10]. It can be seen in Fig. 5 that the turnover rates are all the same. Thus, the active sites on all catalysts are composed uniquely of (111) terminated planes [11].

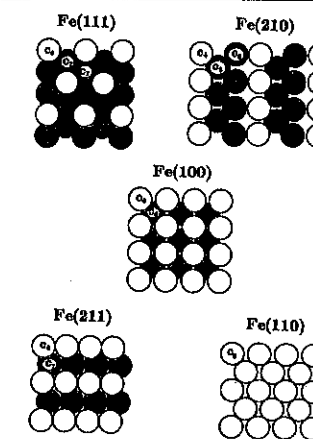


Figure 3 - Schematic representation of the idealized surface structures of the (111), (210), (100), (211), and (110) orientation of iron single crystals. The coordination of each surface atom is also indicated [7].

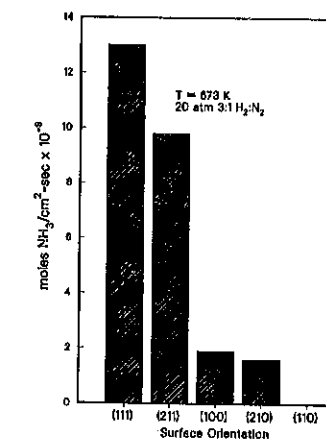


Figure 4 - Rates of ammonia synthesis over five iron large single crystal surfaces with different orientations [7].

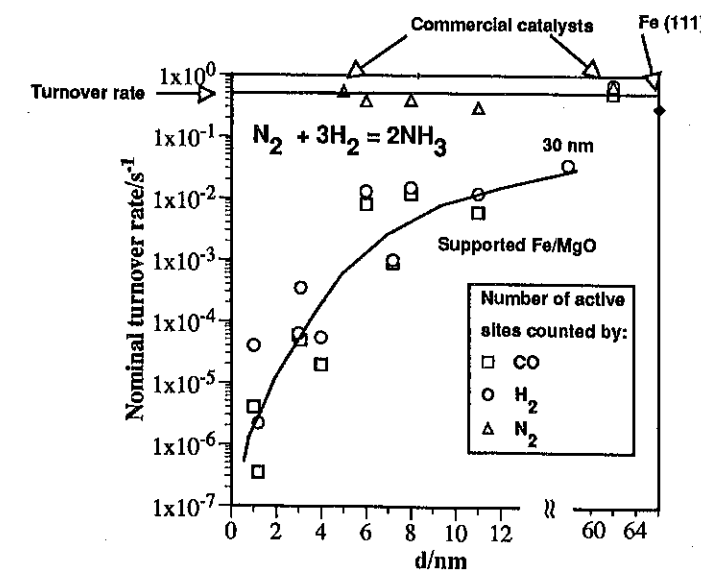


Figure 5 - Nominal turnover rate and turnover rate of ammonia synthesis at 673 K, atmospheric pressure, and stoichiometric mixture. The rates were measured over supported Fe/MgO, promoted, unsupported commercial catalysts [8], and an Fe (111) single crystal [9, 10].

There is one more important point to be discussed in Fig. 5 [12]. It illustrates that on some supported catalysts most of the metal atoms on the surface are not active. First, it should be emphasized that in the measurement of turnover rates, for practical reasons, all the atoms on the surface are assumed to be active. Thus, the calculated rate or **nominal turnover rate** will be a lower limit to the turnover rate. When the number of atoms on the surface are measured by H<sub>2</sub> or CO chemisorption on the supported catalysts, the calculated turnover rate is much lower than the one calculated with N<sub>2</sub> chemisorption (Fig. 5). Since we already know that the number of active sites can be counted by N<sub>2</sub> chemisorption at 573 K and that H<sub>2</sub> or CO measure the total metal surface area, it is concluded that for the smaller particles only one surface atom in 1 million are active in the synthesis. This non-selective chemisorption causes a strong variation of the nominal turnover rate with particle size. This figure also shows that for the industrial catalyst the surface area as measured by CO, H<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> are the same. Thus, on the industrial catalyst all the surface atoms are active for catalysis [11]!

### 3.2 - Model of a catalytic surface

Figure 6 shows a model of a single crystal surface. In this surface, in addition to the well defined arrangement of atoms, there are steps, kinks and vacancies. These defects are not just annoying imperfections of an ideal surface, but the catalytic activity may be dependent on the existence of these very sites. Fortunately, the number of steps and kinks on the single crystal surface may be varied by cutting the crystal in specific directions (Fig. 7). It was shown that for hydrocarbon hydrogenolysis reactions in the presence of H<sub>2</sub> on Pt surfaces, the kink sites are more active than the (111) sites. While the concentration of kink sites on the surface may be small (5%), most of the catalytic activity (90%) may be concentrated on these sites [13]. Thus, rougher platinum surfaces which contain low coordination number surface atoms are more active.

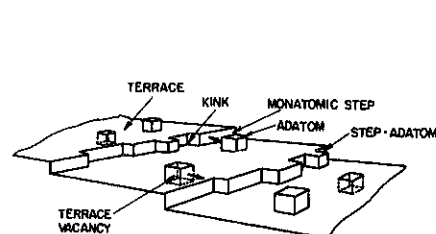


Figure 6 - Model of a heterogeneous solid surface showing different surface sites

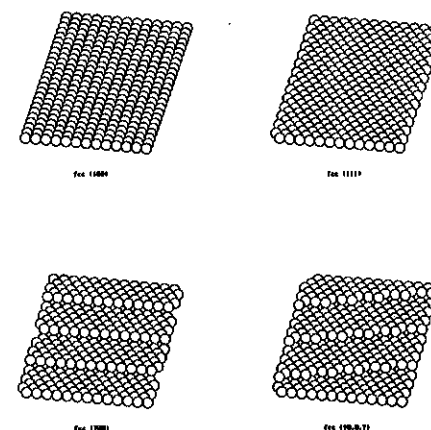


Figure 7 - Structure of low and high Miller index planes with different terrace widths and step orientations

In the model of the surface described above there is no indication of what may happen to the surface under reaction conditions. But in fact, since the adsorbate-metal bond strength is close to the metal-metal bond strength, the surface may rearrange upon adsorption to maximize interactions. The ease with which the surface rearranges depends on the coordination number of surface atoms. Atoms on the (111) surface of a fcc metal have the highest coordination and chemisorption-induced restructuring is most difficult. Clusters have the lowest coordination, are capable of large rearrangements and for this reason are the most flexible surfaces (small clusters for this reason may show new chemical properties) (Fig. 8). One example of surface rearrangement is shown in Fig. 9 for carbon on Ni(100) [14]. The clean surface shows a square unit mesh. When half a monolayer of carbon is deposited on the Ni(100) surface, the surface Ni atoms move away from each other to allow for the carbon to bond not only with the surface Ni atoms but also with the layer below. This arrangement increases the Ni-C bond strength. However, the Ni atoms that moved apart are now closer to some of their neighbors and this arrangement creates a strain that is relieved when the surface Ni atoms rotate by a small angle. Upon removal of carbon, the Ni surface atoms return to their square mesh positions. The next example (Fig. 10) shows the massive surface displacements that occur when the surface is exposed to gases that form strong bonds and the surface is observed at a high pressure (~1 atm) [15]. The Pt(110) surface shows massive rearrangements as the gases over it are changed. It is important to note that these changes are reversible and that the surface will swing between these structures as the gases are changed. This cycle of structure rearrangement may be similar to the cycle present in a catalytic turn over.

The surface changes may be even more drastic under reaction conditions. The driving force for the reaction is now available for modifying the surface even more. One example is the reaction of CO oxidation with O<sub>2</sub> over Pt(110) [16]. The Pt surface atoms will be displaced under reaction conditions creating a faceted surface. As the atoms move on the surface, the catalytic activity will increase until the surface is completely reconstructed. Interestingly, no reconstruction is observed when the surface is heated to the reaction temperature in only one of the reaction gases.

In conclusion, the surface is not static during a catalytic cycle. It will cycle around a steady-state structure as the catalytic cycle turns over. Also, the surface may re-structure with non-reversible surface atom movements on a longer time scale than one catalytic turn over leading to a change in catalytic activity as a function of time.

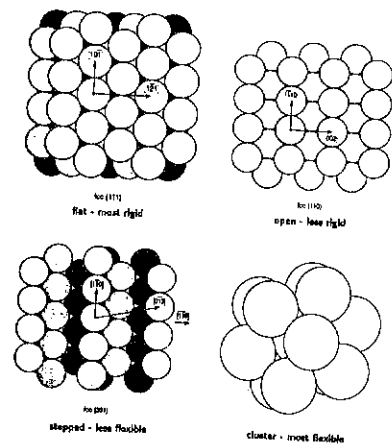


Figure 8 - Models of surfaces divided according to their atomic coordination. Atoms in the closed-packed (111) surfaces of fcc metals have the highest coordination. Their relaxation is small and chemisorption-induced restructuring is most difficult. These we call rigid surfaces. Clusters have the lowest coordination. They are characterized by large relaxation and thermodynamically favorable chemisorption-induced restructuring. These are the most flexible. The more open fcc (110) surface and stepped surfaces show intermediate flexibility.

### 3.3 - Catalysis over an adsorbed overlayer

Adsorption of at least one of the reactant molecules on the surface is necessary, by definition, on a heterogeneously catalyzed reaction. The adsorbed molecule, due to a strong affinity with the surface, may not only adsorb but it may decompose and further react with the surface. Some of these interactions are so strong that before the metal surface can turn over even once it reacts with the adsorbed molecule forming a new surface compound, the active phase. In this way, W(100) is converted to tungsten carbide (the actual catalyst) before it can catalyze the reaction of hydrogenolysis of ethane in the presence of H<sub>2</sub> [17]. Other combinations of surface/reactant compounds are possible like the formation of surface nitride in the

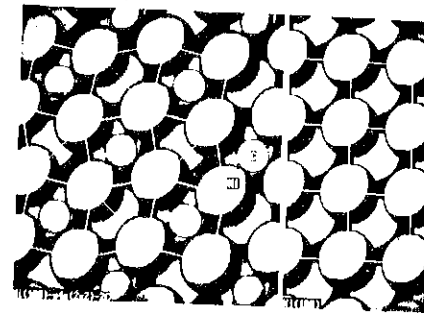


Figure 9 - The surface structure of carbon on Ni(100) and the structure of the clean Ni(100) surface [14].

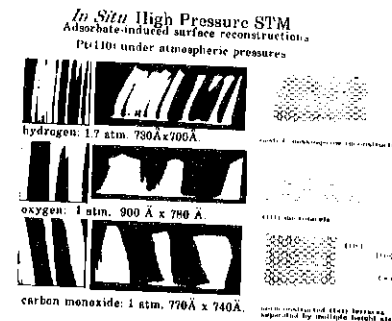
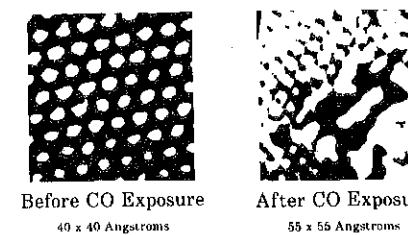


Figure 10 - In Situ scanning tunneling microscopy picture of adsorbate induced surface reconstruction of Pt(110) at about 1 atm. The structures were obtained after heating at 425 K for about 5 h. Note how the surface changes by exposure to different gases [15].

synthesis of ammonia over Fe or the formation of sulfide/carbide over molybdenum during the hydrodesulfurization of thiophene [18]. In addition to the overlayer/metal being the catalyst itself, other roles are possible for the overlayer. In the case of hydrogenation of ethylene over Pt(111) the surface is covered with ethylidyne species during reaction. It was found that these species are not reaction intermediates but stagnant spectators, as only one ethylidyne species is hydrogenated for each million molecule of ethylene hydrogenated [19]. The question of how ethylidyne participates in the reaction is still open. It may permit the formation of the reaction intermediates by blocking sites that would otherwise stabilize the reaction intermediates too strongly or it may be a mere spectator for the reaction with one hydrogenation event happening every time that the ethylidyne forms a compressed structure creating a reaction site. Evidence for this last mode of operation was shown for the adsorption of CO on sulfur covered Re(0001) [20]. Figure 11 shows a STM image of the Re(0001) surface covered with S, which adsorbs strongly on this surface. The sulfur forms an ordered structure at about 0.25 monolayers. When this surface is exposed to CO, the sulfur atoms are compressed to create space for CO adsorption. When CO is desorbed from the surface by heating, the sulfur atoms diffuse back to their former positions. This example shows that a catalytic reaction can take place on a surface that is covered by strongly adsorbed fragments. As long as the strongly adsorbed fragments can diffuse on the surface with low

C(2x2) S on Re



Compression of overlayer by CO coadsorption.

Figure 11 - (a) Scanning tunneling microscopy picture of the high coverage sulfur structure on the rhenium (0001) crystal face. (b) The same structure after co-adsorption of carbon monoxide. Note how the sulfur is compressed to allow for carbon monoxide adsorption [20].

activation energies and create space for the adsorbing molecules, the surface will not be poisoned. This phenomenon can also explain the poisoning of Pt by carbonaceous deposits in hydrocarbon reactions in the presence of H<sub>2</sub>. Although the surface builds up carbon (in excess of a monolayer) it can still catalyze reactions [21]. These hydrocarbon fragments are probably very mobile. Eventually, these fragments will dehydrogenate and join up forming a rigid graphite like network that cannot move or compress to create space for incoming molecules on the surface.

Another effect of surface coverage is the decreasing heat of adsorption. This phenomenon occurs for two reasons. The first one is that there are sites of different binding energies on the surface and they fill up sequentially. The second reason is that the adsorbed molecules may show repulsive interactions and thus decrease the heat of adsorption. The consequence is that the chemistry on a catalytic surface will depend on the surface coverage. There may be sites with just the right binding energy to catalyze the reactions depending on the atomic structure of the surface and its coverage, both.

### 3.4 - Structure sensitive or insensitive reactions

The classification of a reaction as structure sensitive or insensitive can be made directly by measuring the rates on different planes of a single crystal. If the reaction needs a special arrangement of sites to turn over, the number of sites may be varied by exposing different crystallographic orientations. One example of such study was shown before for the synthesis of ammonia on Fe (Figs. 3-5). If the reaction is not sensitive to the structure, then single crystals exposing different crystallographic orientations will catalyze the reaction at the same rate. The hydrogenation of cyclohexene over platinum is a good example. Figure 12 is an Arrhenius plot of the rate of hydrogenation of cyclohexene over supported Pt catalysts and a Pt(223) single crystal [22]. On the supported catalysts the rate was the same when the particle size was varied between 1 and 6 nm [23]. The coincidence of rates between a single crystal and a supported catalyst suggests that the rate is independent of the surface structure of the metal. The same is true for the hydrogenation of CO over Ni (Fig. 13). In this case, the turnover rates over different supported catalysts and over Ni(100) and Ni(111) are the same [24]. This reaction is also insensitive to the structure of the catalyst.

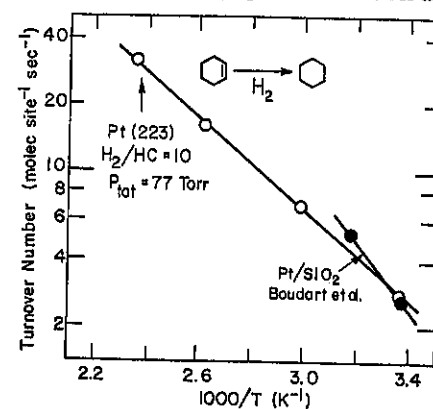


Figure 12 - Arrhenius plot of the rate of cyclohexene hydrogenation to cyclohexane on Pt(223) surfaces and on platinum particles dispersed on silica.

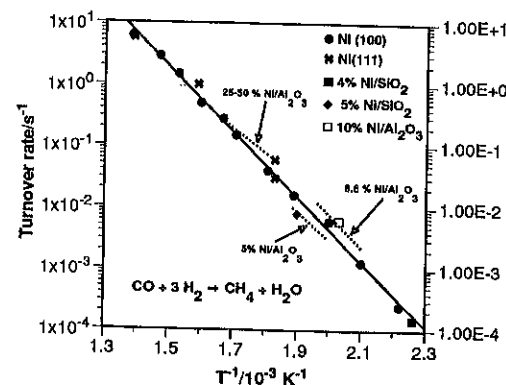


Figure 13 - Arrhenius plot for the hydrogenation of carbon monoxide to methane over Ni(100), Ni(111) and supported Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The reaction was run at 120 Torr, and H<sub>2</sub>/CO=4 [24].

### 4 - SINGLE CRYSTALS ARE THE STANDARD IN CATALYSIS

The agreement of turnover rates between supported catalysts and single crystals in the three examples above show that turnover rates can be accurately determined over single crystals. Because of the uniformity, control over purity, and absence of interference by the support, the measured turnover rates on single crystals can be used as the standard rate for industrial high surface area catalysts [25].

In addition to the direct measurement of turnover rates, studies with single crystals also allow for the prediction of rates. The procedure consists of compiling data on rate constants and adsorption constants that are then used in a kinetic analysis for the prediction of rates [26]. The advantage of this procedure is that as opposed to a tabulation of turnover rates, where extrapolations are not warranted, a tabulation of rate constants and adsorption constants will allow the calculation of turnover rates, concentration of adsorbed

species, and other useful kinetic information to be predicted at any condition. There are successful case histories for this procedure for the synthesis of ammonia on Fe [27-29] and the oxidation of CO on Rh [30] where the rates at industrial conditions have been predicted with the data obtained from single crystals at low pressures. There are also examples, like the analysis of ultrapurification processes, where the surface science approach seems to be the most feasible one [31].

### 5 - EXAMPLE OF A COMPLEX MODEL CATALYST SYSTEM

Some of the catalysts used in current technologies have not only the metal as the active constituent but other components that modify the metal properties in a variety of ways. They may act merely as site blockers, as structural promoters, they may change the bonding properties of the metal for various adsorbates, or they may form new active sites by interaction with the support. A complex catalyst formulation can also be modeled using single crystals (Fig. 1). One example is the Pt-Re-S catalyst used in reforming reactions. On the industrial catalyst, when Re-S is added to Pt, the multi-component catalyst shows a lower rate of deactivation than Pt alone. To understand these effects, catalysts were prepared by depositing Re over Pt(111) or Pt over Re(0001) [32]. The first observation was that the rate of hydrogenolysis on the Pt-Re catalyst is higher than that on Pt or Re [33]. Since this is an undesirable reaction, and the addition of sulfur to the surface will prevent this reaction to occur, it was concluded that the presence of sulfur in this system is indispensable. Sulfur can then be added to the catalyst and its effect studied. It was concluded that as the concentration of the Re-S was increased, the stability of the catalyst also increased [34]. The surface science techniques were most important to determine the composition of the surface before and after reaction and correlate that with the kinetic measurements.

The deposition of a material onto a single crystal can also be used to prepare epitaxially grown single crystal thin films [35]. The advantage of these structures is that materials that are not feasible to prepare as a single crystal for studies in surface science, as for example low melting point metals or metals that are difficult to rid of surface impurities, could be prepared with this technique.

### 6 - THE FUTURE

Single crystals will continue to be an indispensable tool for understanding heterogeneous catalysts in the future, as more sensitive and novel techniques can always take extra advantage from the uniformity of single crystals. In addition to the continuation of the measurement of turnover rates at high pressure and the measurement of adsorption constants and rate constants at low pressure conditions, other areas where single crystals were not fully explored yet should be pursued. For example, the use of large single crystals (1 cm<sup>2</sup> area) to model size dependent properties of nanometer size clusters may not be possible. Nanometer size single crystals anchored on an oxide support could model this property and mimic industrial catalysts exactly. There are indications that by electron-beam lithography the disposition and the size of the clusters on these supports can be controlled in the range of 1 to 10 nm [36].

Another area where new developments need to be made is on the study of the catalytic properties of oxides with model systems. One of the problems in this area is that the defects in the oxide may be the only

place where catalytic activity is observed. Using a perfect oxide single crystal will imply no catalytic activity. However, in the same way used in metals, defects may be introduced in controlled ways. The other problem is the inherently low activity and high deactivation rates on these systems. A batch reactor system to measure catalytic rates would have to have a much lower volume (about 1 cm<sup>3</sup>) than the current systems.

Finally, more work is necessary for the characterization of catalysts under reaction conditions. In addition, dynamic (time resolved) experiments are necessary to determine what species are turning over and how many sites are present [37]. It is a major challenge to design a device to study dynamical heterogeneous catalysis on single crystals.

#### 7 - REFERENCES

1. A. Mittasch, *Ber.* **1926**, *59*, 13-36.
2. A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1950**, *2*, 81-104.
3. O. R. Kahn, E. E. Petersen, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1974**, *34*, 294-306.
4. D. J. Dwyer, F. M. Hoffmann, Eds., *Surface Science of Catalysis: In Situ Probes and Reaction Kinetics*, American Chemical Society, Washington, **1992**, Vol. 482.
5. Y. R. Shen, *Surf. Sci.* **1994**, *299/300*, 551-562.
6. C. B. Duke, Eds., *Surface Science: The First Thirty Years*, North-Holland, Amsterdam, **1994**; *Surf. Sci.* **1994**, *299/300*.
7. D. R. Strongin, J. Carrazza, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, *103*, 213-215.
8. H. Topsøe, N. Topsøe, H. Bohlbro, J. A. Dumesic in *Proc. 7<sup>th</sup> Intl. Cong. Catalysis*, (Eds.: T. Seiyama and K. Tanabe), Kodansha, Tokyo, **1981**, Vol. 7A, p. 247-265.
9. N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, *74*, 129-135.
10. D. G. Löffler, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5763-5763.
11. M. Boudart, *Topics in Catalysis* **1994**, *1*, 405-414.
12. M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, **1984**.
13. S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1984**, *85*, 206-223.
14. G. A. Somorjai, M. A. Van Hove, *Progr. Surf. Sci.* **1989**, *30*, 201-231.
15. B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *11*, 1964-1968.
16. S. Ladas, R. Imbihl, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1988**, *197*, 153-182.
17. M. J. Wax, R. D. Kelley, T. E. Madey, *J. Catal.* **1986**, *98*, 487-490.
18. M. E. Bussell, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, *106*, 93-104.
19. S. M. Davis, F. Zaera, B. E. Gordon, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1985**, *92*, 240-246.
20. J. C. Dunphy, B. J. McIntyre, J. Gomez, D. F. Ogletree, G. A. Somorjai, M. B. Salmeron, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6092-6097.
21. S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, *77*, 439-459.
22. S. M. Davis, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1980**, *65*, 78-83.

23. E. Segal, R. J. Madon, M. Boudart, *J. Catal.* **1978**, *52*, 45-49.
24. R. D. Kelley, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1982**, *123*, L743-L749.
25. M. Boudart, *Chemtech* **1986**, , 688-692.
26. J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño, *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, American Chemical Society, Washington, **1993**.
27. P. Stoltze, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1988**, *110*, 1-10.
28. M. Bowker, I. Parker, K. C. Waugh, *Surf. Sci.* **1988**, *197*, L223-L229.
29. J. A. Dumesic, A. A. Treviño, *J. Catal.* **1989**, *116*, 119-129.
30. S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1986**, *100*, 360-376.
31. M. Boudart, *Ind. Eng. Res.* **1994**, *33*, 2900-2903.
32. C. Kim, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1992**, *134*, 179-185.
33. D. J. Godbey, F. Garin, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1989**, *117*, 144-154.
34. F. H. Ribeiro, A. L. Bonivardi, C. Kim, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1994**, *150*, 186-198.
35. W. Weiss, G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *11*, 2138-2144.
36. F. H. Ribeiro, G. A. Somorjai, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 419-422.
37. K. Tamaru, *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**.
38. G. Ertl, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, *21*, 201-223.

**ABSTRACT**

*This work reviews the selective hydrogenation of carbon dioxide to yield methanol under experimental conditions similar to industrial practice. The impact of this new process within the general framework of an energy conversion process, the type of catalytic systems and promoters, the contribution of physical and chemical techniques to identify the nature of intermediates and the process involved in catalyst deactivation are discussed. All these studies demonstrate that methanol production from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> has realistic possibilities. As the small or medium size methanol plants are able to exploit the logistic advantages of using a non-expensive carbon source, the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-based methanol production mode adds economic incentives over the conventional route. A further asset is that CO<sub>2</sub>, which would otherwise be emitted to the atmosphere, is consumed, thus reducing emissions to the environment.*

**1. INTRODUCTION**

Large amounts of carbon dioxide are emitted to the atmosphere from a variety of sources. Nowadays, there is a growing concern in society about the potential consequences, and law-making bodies in some countries are already pondering the introduction of a "CO<sub>2</sub> tax". Solutions are sought to reduced CO<sub>2</sub> emissions or to reconvert released CO<sub>2</sub> into energy sources or other industrially usable substances. In principle, the chemical conversion of CO<sub>2</sub> by catalytic routes into energy vectors (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>) or other industrially usable compounds appears very attractive (1).

Copper, the main component of the modern industrial catalysts, gives a much higher activity to catalysts containing a ZnO substrate (2-6). Pioneering work in the 1920s revealed that copper could not be used in commercial catalysts for at least two reasons. First, when working either at a laboratory or industrial scale, catalyst activity fell to fast. Second, synthesis gas was then made by coal gasification, so it tended to contain various poisons, such as sulfur and arsenic, that affected copper severely, although zinc oxide is remarkable resistant to these poisons. Both deficiencies were overcome in the 1960s. Techniques for removing noxious impurities had much improved, and in any case the source of syngas had shifted from coal to liquid or gaseous hydrocarbons such as steam reforming of natural gas or naphtha. The syngas mixture used in hydrogenation was now sufficiently pure for copper catalysts, but the catalysts lack of stability remained

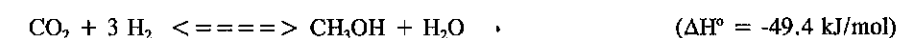
<sup>1</sup>Research Professor. INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA, CSIC. Campus UAM. Madrid, Spain

an obstacle to their use. The work done by ICI overcame this. The ternary Cu-Zn-Al catalysts prepared by coprecipitation were found to be highly active and rather stable under industrial operation conditions. The improvement in catalyst activity allowed significant improvement in the process design, for the new catalyst reaction temperature was 523 K instead 623 K or so needed by the Zn-Cr catalyst. Moreover, process pressures could then be decreased from ca. 250 to ca. 80 bar, which could be reached by centrifugal compressors. According to these gains, the ICI low pressure process rapidly became dominant in the industry

Methanol can be produced from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>(7-10), and can be used either as fuel or as a chemical raw material. If used as a fuel, it would in fact have the added environmental advantage of reducing consumption of fossil fuels. Accordingly, this work was undertaken with the aim to examine the key points of this challenging field. An overview of the catalytic systems useful for CO<sub>2</sub> hydrogenation, the mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and its connection with the present synthesis process from CO, as well as the most relevant characteristic of the conventional Cu-Zn-Al catalysts are discussed in the present contribution.

**2. GOALS FOR THE CATALYTIC SYSTEMS**

The two parallel reactions involved in CO<sub>2</sub> hydrogenation:



lead to equilibrium. Figure 1 shows the CO<sub>2</sub> conversion and the methanol selectivity in this simultaneous equilibrium as a function of pressure (50 and 100 bar) and temperature. It can be seen that methanol formation is favored by high pressure and low temperature, whereas high temperatures produce mostly CO. Because the heat of reaction per mol of methanol in the CO<sub>2</sub>-to-methanol process is only about half that produced by conventional methanol synthesis, it would be useful to find a catalyst that remains sufficiently active and stable at higher temperatures to allow the generation of high pressure steam, which then can be used in steam turbines to drive the syngas compressors or to generate electricity. Once temperatures exceed 530 K, the CO<sub>2</sub> conversion changes only slightly with rising temperatures, whereas the selectivity drops

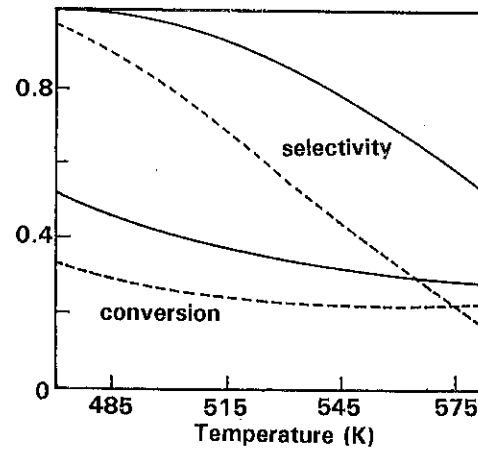


Figure 1. Equilibrium  $\text{CO}_2$  conversion rate and selectivity to methanol as a function of temperature at 100 bar (full line) and 50 bar (dashed line).

steeply. This negative effect can be counteracted by eroded-loop operation, which keeps the shift reaction under control by recycling the product CO (9). Only some carbon is lost together with the purge gas in the form of CO. It is recognized that the conventional low temperature methanol synthesis Cu-Zn-Al catalysts display a tendency to be deactivated prematurely at high  $\text{CO}_2$  partial pressures. To avoid this, new developments in Cu-Zn-Al catalysts have been already achieved and high  $\text{CO}_2$  conversion and catalyst stability were found when working at an industrial scale (Lurgi-Sud-Chemie AG).

### 3. METHANOL FORMATION FROM CO AND $\text{CO}_2$

It is well established that methanol can be produced by starting from either CO or  $\text{CO}_2$ , although the rate of methanol formation is in average one order of magnitude higher. The feed gas used in methanol plants, made by coal gasification or methane steam reforming, contains both CO and  $\text{CO}_2$ , so the question arises as to which C-oxide is the main reactant under practical conditions. Although it was believed that  $\text{CH}_3\text{OH}$  is predominantly made from CO in  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  mixtures (3-5), there are reports claiming the opposite (11), i.e. methanol was made from  $\text{CO}_2$  instead from CO.

Reaction kinetics cannot give a definite answer, because the water gas shift reaction:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , occurs simultaneously as methanol synthesis. This gives a route for interchange between CO and  $\text{CO}_2$ . The most accurate technique for solving this problem is that of isotopic labeling. By using reactants in which the carbon atoms are labeled, one can find out which carbon oxide gives which product. Chinchin et al. (12) used carbon-14 in reaction mixtures with traces of either  $^{14}\text{CO}$  or  $^{14}\text{CO}_2$ . In order to simulate the real process, these authors passed the gas through the catalyst bed in a reactor at 50 bar and 523

K. Analysis of the products in terms of chemical species and the  $^{14}\text{C}$  content of each product provided significant insights in the reaction mechanism. At very low residence times, and hence very low conversions, the product methanol has the same  $^{14}\text{C}$  as the reagent carbon dioxide, suggesting that essentially all methanol is made from  $\text{CO}_2$ .

Another important point to be established was at what composition in  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  mixtures carbon monoxide ceases to be the source of carbon for methanol. Using  $\text{CO}_2/\text{CO}$  mixtures, all with excess carbon monoxide, the ICI researchers revealed that at low conversions (Fig. 2)  $\text{CO}_2$  remains the main source of carbon down to a very low  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ratio. As  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  mixtures are used in methanol synthesis plants, it can be said that methanol is immediately formed from  $\text{CO}_2$  and that CO has to be converted by the WGS reaction to carbon dioxide before it can give methanol. Accordingly, the following reaction scheme can be drawn:

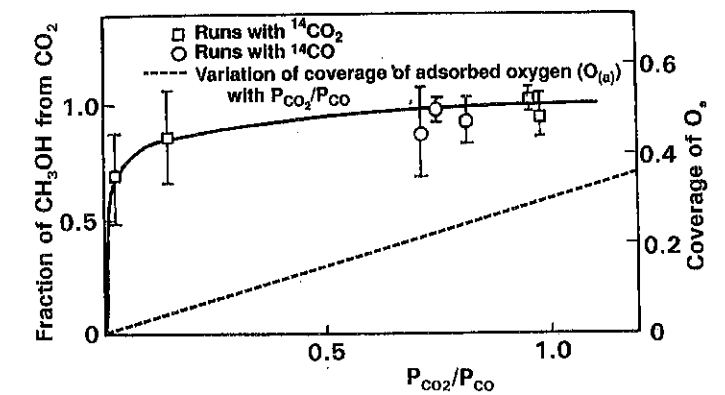
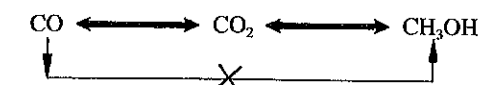


Figure 2. Variation of the fraction of methanol produced from carbon dioxide and coverage of adsorbed oxygen (dashed line) as a function of the  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  ratio. Readapted from ref. (12).

In addition to the Rozovskii's work (11) there are other indications of the importance of  $\text{CO}_2$  in methanol synthesis. Although attempts were made to explain the effect of  $\text{CO}_2$  while still believing CO to be the main reactant, none was really convincing. Temperature-programmed surface reaction-desorption also indicated that  $\text{CO}_2$  reacted on the catalyst.



#### 4. ACTIVE CATALYST FOR CO<sub>2</sub> HYDROGENATION

##### 4.1. Active Phases

Carbon dioxide hydrogenation was widely studied on transition metals. It was reported that the product of CO<sub>2</sub> hydrogenation over supported Fe, Co, Ni, Ru and Rh catalysts was almost exclusively methane under atmospheric pressure. When CO<sub>2</sub> hydrogenation was carried out under high pressure over Pd, Re, Pt and Cu-Zn catalysts methanol formed selectively. Solymosi and Erdöhelyi (13) studied CO<sub>2</sub> hydrogenation over various metals supported on alumina and reported that the activity decreased in the order: Ru > Rh > Pt > Ir = Pd. These authors also concluded that the activity of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation was about nine times higher than that for CO hydrogenation. More generally, Iizuka et al. (14) showed that supported Rh catalyst were more active for CO<sub>2</sub> hydrogenation than for CO hydrogenation. Thus, supported Rh catalysts have been found attractive catalysts for the production of oxygenates.

Table 1 shows the product distribution of CO<sub>2</sub> hydrogenation over a 3% Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst pre-reduced at 673 K. The rate increased, as expected, with reaction temperature. Methanol and methane were the major products along the explored temperature range; ethanol and C<sub>2+</sub> hydrocarbons being also observed. Upon increasing temperature, methane selectively increased whereas methanol selectivity simultaneously decreased. However, in the case of CO hydrogenation ethanol and higher HC were formed on this type of catalysts (7).

Table 1. Activity and selectivity of a 3% Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:3 molar, P = 10 bar)

T (K)	Rate <sub>HC+Alc</sub> (10 <sup>-4</sup> mol/g.h)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>	S <sub>MeOH</sub>	S <sub>EtOH</sub>	S <sub>C<sub>2+</sub> hyd</sub>
513	0.30	32.4	60.7	5.1	1.1
533	0.50	48.0	46.4	2.0	3.6
553	0.70	62.2	31.1	2.5	4.4
573	0.90	69.8	21.4	2.5	6.8

HC+Alc represents the overall rate of hydrocarbons and alcohol formation

It has been proposed that catalytic activity for methanol synthesis was essentially determined by the concentration of oxygen vacancies on the oxide surface around the perimeter of metal particles (15). The role of the incorporated metals was explained as due to change the concentration of such vacancies through the formation of a Schottky junction. This interpretation led to the prediction that gold and silver should also exhibit methanol synthesis activity. Baiker et al. (16) has demonstrated that all IB metals (Cu, Ag and Au) supported on zirconia are catalytically active for methanol synthesis from carbon dioxide. Similarly, Sakurai et al. (10,17) have also reported that carbon dioxide hydrogenation over gold supported on several kinds of metal oxides can take place and that product selectivity appreciably changes depending on the nature of support oxide. These authors found parabolic curves for the temperature dependency of methanol yield, giving maxima at temperatures ca. 523 K. Figure 3 shows the relationship between methanol selectivities and

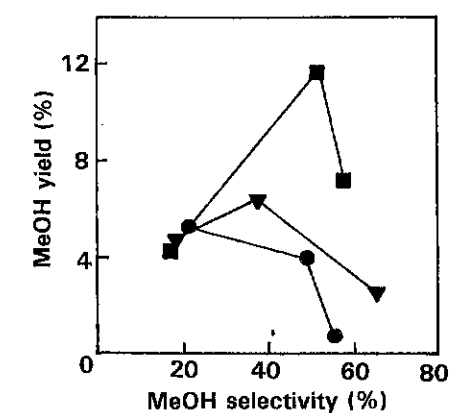
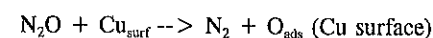


Figure 3. Methanol yield in CO<sub>2</sub> hydrogenation as a function of methanol selectivity for different catalysts: (●), Au/ZnO; (▼), Cu/ZnO; and (■), Cu-Zn-Al.

yields in CO<sub>2</sub> hydrogenation. The maximum methanol yield over Au/ZnO was comparable to that over Cu/ZnO with the same metal loading, although less than half of the maximum yield over the commercial Cu-Zn-Al catalyst.

The conventional low temperature methanol synthesis catalysts (Cu-Zn-Al), developed by ICI in 60's, are also active and very selective in the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub>. These catalysts are manufactured as a mixture of Cu, Zn and Al oxides, and after reduction within the reactor the bulk phases are metallic Cu, ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Experimental work done on catalyst development suggested strongly that copper metal was the important component of the catalysts (5,12). The active surface for CO<sub>2</sub> hydrogenation seems to be copper in reduced state. The most active catalyst have high Cu content, typically in the order of 60%, which is

limited by the need to have enough  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to prevent sintering of copper phase. The critical test of the importance of  $\text{Cu}^0$  as the active phase is not any relationship between Cu metal content and catalytic activity, but the relationship between Cu metal area and catalytic activity, as any catalytic reaction must occur on the copper surface. Accordingly, the conventional  $\text{N}_2\text{O}$  adsorption-decomposition method has been used to evaluate Cu surface areas (18,19). The reaction:



stops at a coverage of the surface of half a monolayer; no significant bulk oxidation has already been observed when working at temperatures close to ambient. As the amount of oxygen adsorbed on exposed copper atoms can be evaluated from this test, copper surface areas can be calculated. Working on a range of catalysts that had copper on different supports, including fresh and used commercial catalysts, ICI's researchers measured both copper metal area and catalytic activity for methanol synthesis (20). The synthesis activity appeared to be proportional to copper metal area over the range of supports and copper areas (Fig 4). This trend has already been recently confirmed in our laboratory using a variety of Cu-Zn-Al catalysts, prepared by different routes and displaying quite different Cu metal areas (21). This behaviour strongly points out that at least the critical steps in methanol synthesis take place on the metal copper surface. Apart from this, there are published results that do not fit this pattern. Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts, for example, prepared by the careful oxidation of a Cu-Ce alloy display unusually high activity (22), and other groups have shown low activities in Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts (4,23).

The unique methanol synthesis activity of the ternary Cu-Zn-Al system has been ascribed to some synergy between Cu and Zn phases (3,5). The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase is believed to have primarily a structural role, i.e. to minimize sintering of Cu particles. The evidence was the great improvement in activity of ZnO catalysts brought about by Cu incorporation, contrasted with an observed lack of activity of pure Cu or low activity of Cu and other additives. It seems that both specific activity and Cu metal area are of importance in determining the activity of the catalyst. From Fig. 4 it is evident that specific activity of Cu is hardly affected by the other phases present. One of the roles of ZnO in the catalyst is the creation of a high copper

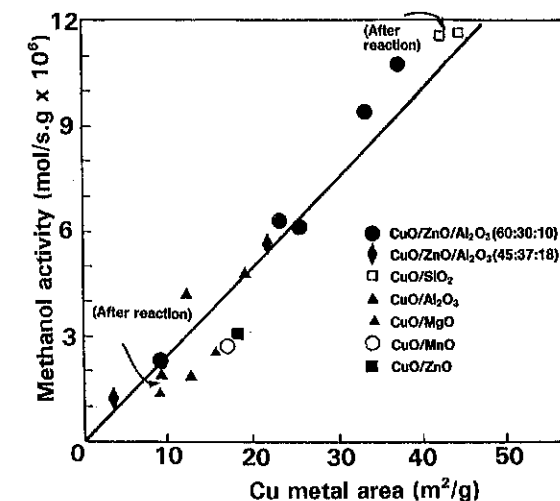


Figure. 4. Methanol synthesis activity at 50 bar and 513 K as a function of copper metal area of various supported copper catalysts. Readapted from ref. (8).

metal area, thus giving a high total activity. Thus the synergetic effect between Cu and Zn does not lie in the mechanism of methanol synthesis on the catalyst; it is rather a result of the chemistry of catalyst manufacture that gives the optimum composition. Other functions of the ZnO in these catalysts can be summarized as follows: (i) zinc oxide, when combined with alumina, is refractory and hinders agglomeration of Cu particles during on-stream process; this may well involve some epitaxy between copper metal and zinc oxide. (ii) zinc oxide favours formation of appropriate precursors in catalyst manufacture so as to give a catalyst with a high Cu metal surface. (iii) zinc oxide reacts at the alumina interface, so decreasing catalyst acidity and therefore dimethyl ether formation. (iv) as copper atoms are susceptible to be poisoned by sulfur and chlorine compounds, zinc oxide is able to function as a sink, holding the poisons in a region close to the reactor bed inlet.

#### 4.2. Effect of the Carriers

The nature of the carrier of the metal catalysts seems to play a key role in the stabilization of surface species and their conversion during CO<sub>2</sub> hydrogenation. Tagawa et al. (24) found formate intermediates on copper catalysts supported on a variety of inorganic carriers, e.g.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SiO}_2$ . For all these catalysts, the activity in CO<sub>2</sub> hydrogenation decreased in the order:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{MgO} > \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ , whereas selectivity to methanol followed the order:  $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{SiO}_2$ . Magnesia is a strong base, which enhances formate surface

concentration. But the base nature might be too strong and the formate can be stabilized to lose its reactivity to hydrogenation. The surface concentration of formate seems to be small on neutral supports ( $\text{SiO}_2$ ) and the reactivity of formate to hydrogenation is also small resulting in the decomposition into CO. The acidic support ( $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) activate formate species for hydrogenation yielding methanol which is subsequently converted into dimethyl ether on the acid center. In addition, the acidic nature prevents the adsorption of  $\text{CO}_2$  and as a result the conversion is small. Amphoteric carriers could adsorb  $\text{CO}_2$  to form adsorbed formate species (by the base nature) and could activate the formate species (by the acid nature) for hydrogenation to form methanol via methoxy species. Especially on  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , formate species on the support can be used in reaction. This might be one of the reasons for high conversion on the  $\text{TiO}_2$ -supported catalyst. Among amphoteric supports, formate on Cu was mainly observed on  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst as a reaction intermediate but the methoxy species are also observed on the  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  catalysts. This suggests that the reaction intermediate (formate) on  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  catalyst can be hydrogenated to methoxy easier than that on  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , and resulting in the increase in selectivity to methanol. All these results indicate that the acid and base properties of the  $\text{TiO}_2$  carrier can improve the catalytic nature of copper catalysts suitable for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ .

#### 4.3. Alkali Modifiers

The use of alkali additives to supported catalysts was found beneficial in terms of higher alcohol synthesis. Thus incorporation of sodium to  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  and  $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalysts resulted in the formation of some ethanol from  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  mixtures, working at 10 bar overall pressure. The promotion effect of alkali is in agreement with the results obtained by several research groups. For Na-promoted  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  catalyst, Kikuzono et al. (25) found good selectivity towards methanol at low pressure, and Tatsumi et al. (26) showed that mixed higher alcohols are formed on K-doped  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  catalysts. It appears that the role of alkali was to stabilize a formate intermediate in methanol formation from  $\text{CO} + \text{H}_2$ . In the case of Rh catalysts, the promotion effect of alkali suggests that the intermediate of ethanol formation from  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  will be the same as that from  $\text{CO} + \text{H}_2$ . This is due to the fact that carbon monoxide forms immediately from  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  over Rh-supported catalysts. Hence, ethanol appears to be formed through the production and subsequent hydrogenation of CO from  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  mixture, in contrast with methanol formation.

#### 5. MECHANISM OF METHANOL SYNTHESIS FROM $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ MIXTURES

The mechanism and kinetics of methanol synthesis over IB catalysts, mainly Cu, from  $\text{H}_2$ , CO and  $\text{CO}_2$  have been the subjects of extensive investigations (3,27). A central issue has been whether CO or  $\text{CO}_2$  serves as the primary carbon source for methanol and the extent to which CO and  $\text{CO}_2$  are interconverted via the water-gas shift (WGS) reaction. It has also been of interest to identify the reaction intermediates

involved in methanol synthesis and the WGS reaction, and whether the reaction pathways for these two processes involve one or more reaction intermediates in common. The clues to the reaction mechanisms come from the copper area measurements under reaction conditions. It was observed that the copper areas were always smaller than the original copper area measured before the reaction. Various techniques, including TPR and titration with CO, showed that adsorbed oxygen was responsible for this discrepancy. Thus the working copper surface is partially, but not completely, covered by adsorbed oxygen. The extent of O-coverage is determined by the  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ratio in the reacting gases, that is, by the equilibrium:  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}_s$ , where  $\text{O}_s$  is oxygen adsorbed on copper surface. The presence of this oxygen species plays a key role in the activation of carbon dioxide. For instance, TPD technique showed that adsorbed oxygen allows the formation of strongly adsorbed species, probably carbonate-like, not found on clean copper surfaces. Moreover, a  $\text{CO}_2^-$  species, identified by XPS on copper metal (28), or a  $\text{CO}_3^{2-}$  species observed by FTIR (29) appear as a likely precursors. Therefore,  $\text{CO}_2$  itself promotes the change in the copper surface, which in turn gives rise to the  $\text{CO}_2$  adsorption. The reaction of hydrogen with copper surfaces to give adsorbed H-atoms is an activated process, but is fast enough at typical reaction temperatures (480-560 K). TPD profiles of Cu-Zn-Al catalysts after preadsorption of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mixtures at low temperature (30), and FTIR spectra of  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalysts pretreated in  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mixtures (31) gave evidence for formate intermediates on both copper metal surface and zinc oxide surface, although only the formate on copper participates in the methanol synthesis.

The results presented in literature can be interpreted on the basis of the reaction mechanism presented in Fig. 5, which account for both the synthesis of methanol and the reversed WGS reaction. This scheme is assembled from data derived from studies of methanol synthesis and decomposition, as well as studies of the RWGS reaction. Methanol formation is shown to occur via the hydrogenation of adsorbed  $\text{CO}_2$  to form  $\text{HCOO}_s$  species which then undergo stepwise hydrogenation. Two pathways are shown for the RWGS reaction. The first involves  $\text{CO}_2$  dissociation and the subsequent reaction of the nascent  $\text{O}_s$  with  $\text{H}_s$  to form  $\text{H}_2\text{O}$ . The second proceeds via the direct interaction of  $\text{CO}_2$  with  $\text{H}_s$  to form  $\text{CO}_s$  and  $\text{OH}_s$ , followed by the reaction of  $\text{OH}_s$  to form  $\text{H}_2\text{O}$ . The first of these two schemes is referred to as the "regenerative" or "redox" mechanism, and the second is referred to as the "associative" mechanism and is closely related to the "formate" mechanism described in literature. Several authors have proposed that  $\text{HCOO}_s$  is the first intermediate produced along the path from  $\text{CO}_2$  to methanol and that  $\text{HCOO}_s$  hydrogenation is the rate-limiting step in methanol synthesis.  $\text{HCOO}_s$  formation has already been observed by FTIR upon interaction of adsorbed  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  at pressures and temperatures under which the rate of methanol formation is significant. For instance, Amenomiya and Tagawa (32) have reported a close correlation between the rate of methanol formation and the intensity of bands assigned to  $\text{HCOO}_s$  on copper ( $1640$  and  $1320\text{ cm}^{-1}$ ) as the partial pressure of  $\text{CO}_2$  is increased. Other authors proposed the steps by which the formate is converted to methanol (see Fig. 5) based on methanol decomposition rather than by direct observation. In FTIR studies of methanol decomposition on  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalysts, Millar et al. (33) observed the presence of  $\text{CH}_3\text{OH}_s$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_s$ ,

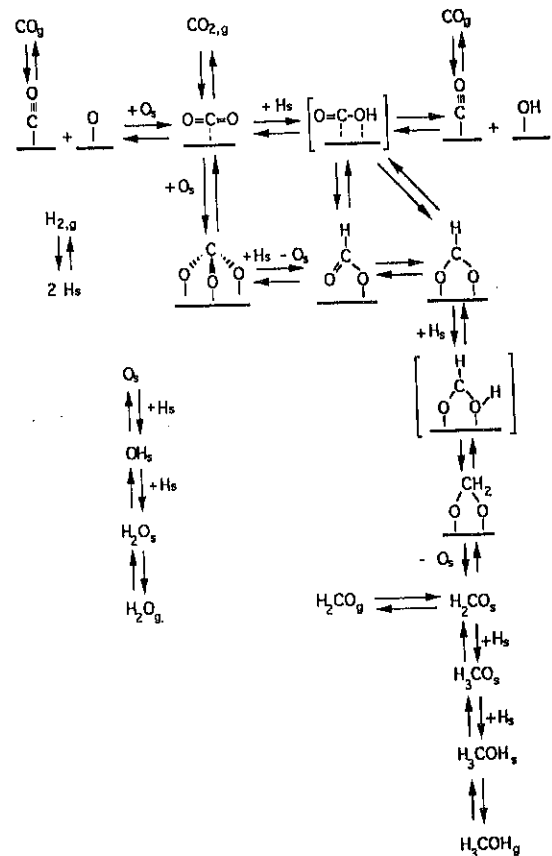


Figure 5. Proposed mechanism for methanol synthesis and RWGS reactions over Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. Readapted from ref. (31).

and HCOO<sub>s</sub>. Based on TPD and FTIR experiments, Clarke et al. (31) demonstrated that the dynamics of methanol decomposition can be described by the reverse of the pathway depicted in Fig. 5 for methanol synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

The formation of methanol from CO<sub>2</sub> leaves an extra adsorbed oxygen on the catalyst surface. Under steady state conditions, most of these are removed by carbon monoxide (O<sub>s</sub> + CO → CO<sub>2</sub>) but some react with hydrogen to give water by-product (O<sub>s</sub> + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O). These two reactions and the reverse reactions also provide a complete mechanism for the WGS reaction on this catalyst, which is of the same type as on other WGS catalysts. It is clear that the carbon-containing intermediates in methanol synthesis play no part in the WGS reaction. Therefore, the mechanism of methanol formation is different from CO than from CO<sub>2</sub>. On a clean Cu surface CO is hydrogenated to methanol by a mechanism different from CO<sub>2</sub> hydrogenation.

As soon as some CO<sub>2</sub> is added in the feed, the Cu surface gives a steady-state surface coverage, depending on the CO<sub>2</sub>/CO ratio. CO now, instead of being hydrogenated to methanol, reacts with adsorbed oxygen to yield CO<sub>2</sub>, and simultaneously adsorbed oxygen facilitates the adsorption of CO<sub>2</sub> and its further hydrogenation to methanol. There is also evidence from surface science that adsorbed oxygen promotes water dissociation by the reaction: O<sub>s</sub> + H<sub>2</sub>O → 2 OH<sub>s</sub>. Subsequent dissociation of surface hydroxyls then yields hydrogen and regenerates the adsorbed oxygen species according to the reaction: 2 OH<sub>s</sub> → 2 O<sub>s</sub> + H<sub>2</sub> so making the first step of the WGS reaction. For this reaction and for methanol synthesis we can see now that both oxygen-covered copper for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption and bare copper for adsorbed hydrogen are needed. Obviously, the great virtue of copper, and also other IB metals, is that it provides both types of sites under reaction conditions.

## 6. DEACTIVATION

All the catalysts used in CO<sub>2</sub> hydrogenation lose their activity slowly during on-stream operation, while maintaining selectivity to methanol almost constant. As the activity of the catalysts is a function of the exposed metal area, the loss in activity with use results essentially from a loss of metal area with no change in the nature of the active phase. The main causes of loss of activity can be categorized as follows: (i) sintering of metal particles. At the temperatures used in methanol synthesis (520-570 K), metal particles readily aggregate into larger crystallites. Obviously, this process is irreversible. The main role of the metal oxides added to catalyst formulations is to establish physical barriers between the metal particles which hinder sintering. (ii) Poisoning by impurities. Some halogen and sulfur compounds that are harmful at even ppm level, can come deleterious materials at higher concentration. Quality control in catalyst manufacture ensures that impurities are not present in the catalyst pellets. Traces of impurities in the feed, e.g., sulfur compounds in natural gas, chlorides in water feed, are removed in the processing that gives the CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixture. (iii) Poisoning and blockage by by-products. The access by the reactant mixture to the copper surface is restricted when heavy paraffins are grown on the metal crystallites itself or by blockage of the pore structure. This is mainly controlled by tuning catalyst composition to a specific window avoiding impurities that would promote hydrocarbon formation e.g., free alumina, iron and nickel.

## 7. CONCLUSIONS

Catalytic studies together with the information provided by experimental techniques from chemistry and surface science demonstrate that methanol production from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> has realistic possibilities. As the small or medium size methanol plants are able to exploit the logistic advantages of using a non-expensive carbon source, and hydrogen is available from dehydrogenation processes, the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-based methanol production mode adds economic incentives over the conventional route. A further asset is that CO<sub>2</sub>, which

would otherwise be emitted to the atmosphere, is consumed, thus reducing emissions to the environment. Future hydrogen energy systems may become an additional source of feedstock for the proposed methanol process.

#### 8. ACKNOWLEDGMENT

Several people have helped me to put this paper together. In particular, I am grateful to Dr. M. Lopez-Granados, Ing. R. Tavares and Ing. M. Anzaldo. Financial support for this research by the CICYT (Projects AMB93-1426-CE and MAT95-0894) is gratefully acknowledged.

#### 9. REFERENCES

1. J.H. Edwards, *Catal. Today* 23, 59 (1995).
2. J.B. Bulko, R.G. Herman, K. Klier and G.W. Simmons, *J. Phys. Chem.* 83, 3118 (1979).
3. K. Klier, *Adv. Catal.* 31, 243 (1982).
4. J.C.J. Bart and R.P.A. Sneed, *Catal. Today* 2, 1 (1987).
5. G.C. Chinchen, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer and K.C. Waugh, *Appl. Catal.* 36, 1 (1988).
6. T. Fujitani, M. Sato, Y. Kanai, T. Kakumoto, T. Watanabe, J. Nakamura and T. Uchijima, *Catal. Lett.* 25, 271 (1994).
7. T. Inoue, T. Iizuka and K. Tanabe, *Appl. Catal.* 46, 1 (1989).
8. G.C. Chinchen, K. Mansfield and M.S. Spencer, *CHEMTECH*, Nov. 692 (1990).
9. H. Goehna and P. Koenig, *CHEMTECH* June, 36 (1994).
10. H. Sakurai and M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* 127, 93 (1995).
11. A. Ya. Rozovskii, *Kinet. Katal.* 21(1), 97 (1980).
12. G.C. Chinchen, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer and D.A. Whan, *Appl. Catal.* 30, 333 (1987).
13. F. Solymosi and A. Erdöhelyi, *J. Mol. Catal.* 8, 471 (1980).
14. T. Iizuka, M. Kojima and K. Tanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 638 (1983).
15. J.C. Frost, *Nature (London)* 334, 577 (1988).
16. A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi and A. Wokaun, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75, 1257 (1993).
17. H. Sakurai, S. Tsubota and M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* 102, 125 (1993).
18. J.J.F. Scholten and J.A. Konvalinka, *Trans. Faraday Soc.* u9, 2465 (1969).
19. J.W. Evans, M.S. Wainwright, A.J. Bridgewater and D.J. Young, *Appl. Catal.* 7, 75 (1983).
20. G.C. Chinchen, K.C. Waugh and D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25, 101 (1986).

21. R. Tavares, M. Lopez-Granados and J.L.G. Fierro, submitted for publication.
22. R.M. Nix, T. Rayment, R.M. Lambert, J.R. Jennings and G. Owen, *J. Catal.* 106, 216 (1987).
23. G.J.J. Bartley and R. Burch, *Appl. Catal.* 43, 141 (1988).
24. T. Tagawa, N. Nomura, M. Shimakage and S. Goto, *Res. Chem. Intermed.* 21, 193 (1995).
25. Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Onishi and K. Tamaru, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72, 135 (1981).
26. T. Tatsumi, A. Maramatsu and H. Tominaga, *Appl. Catal.* 27, 69 (1986).
27. K.C. Waugh, *Catal. Today* 15, 51 (1992).
28. R.G. Copperthwaite, P.R. Davies, M.A. Morris, M.W. Roberts and R.A. Ryder, *Catal. Lett.* 1, 11 (1988).
29. H. Arakawa, H. Kusama, K. Sayama and K. Okabe, in "Proceedings of the International Conference on Carbon Dioxide Utilization", Bari, Italy, p. 93 (1993), and references therein.
30. M. Bowker, R.A. Hadden, H. Houghton, J.N.K. Hyland and K.C. Waugh, *J. Catal.* 109, 263 (1988).
31. D.B. Clarke and A.T. Bell, *J. Catal.* 154, 314 (1995).
32. Y. Amenomiya and T. Tagawa, in "Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984", Vol. II, p. 557, Dechema, Frankfurt-am-Main, 1984.
33. G.J. Millar, C.H. Rochester and K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 2795 (1991).

ABSTRACT

The hydrodenitrogenation (HDN) of piperidine, decahydroquinoline (DHQ) and ortho-propylaniline (OPA) has been studied over NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at 593 K and 3.0 MPa in order to understand the effect of phosphorus on the elementary HDN reaction steps. Phosphorus exhibited a negative effect on the HDN of piperidine and DHQ, both on the C-N bond cleavage reaction and on the subsequent hydrogenation reaction of alkene to alkane. A P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed no HDN activity at all, neither with piperidine, nor with DHQ. A positive effect of phosphorus was observed in the HDN of OPA, where hydrogenation of the aromatic ring is needed and is rate limiting. It is suggested that introduction of phosphorus to NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the one hand decreases the available support surface area, and as a consequence the dispersion of the Ni-Mo-S phase and thus the capacity for C-N bond breaking and olefin hydrogenation. On the other hand, phosphorus induces either new or more active sites for the hydrogenation of aromatics.

1. Introduction

NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are widely used in industrial hydrodenitrogenation (HDN) of oil fractions. Phosphorus is a promoter which not only enhances the solubility of molybdate by the formation of phospho-molybdate complexes in the impregnation solution during catalyst preparation [1], but also increases the HDN activity of NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>1</sup> LABORATORY FOR TECHNICAL CHEMISTRY, SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Switzerland

catalysts [2-4], both in model compound studies and in industrial performance. Several explanations have been advanced to account for this catalytic promotion effect of phosphorus, such as a decrease in the formation of coke [5] and thus in the deactivation, an increase in the dispersion of the active component [6, 7], the formation of new catalytic active sites [3, 8], and an increase in the acidity of the catalyst support thus increasing the capability to break the C-N bond [9]. The direct involvement of phosphorus in the C-N bond cleavage reaction of the saturated reaction intermediates was even proved in a dual bed HDN study of quinoline [3].

However, discrepancies exist in the literature about the effect of phosphorus. Although it has been suggested that introducing phosphorus to a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst changes the type I NiMoS phase to the type II NiMoS phase [3, 10], and that this is the explanation for the higher activity observed in the HDN of quinoline, a higher HDS activity of the type II NiMoS phase as initially proposed [11] was not observed over the P-containing catalyst. Moreover, both a decreased and an increased Mo dispersion over sulfided NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts upon addition of phosphorus has been observed [3, 8]. The effect of phosphorus on the acidity of the catalyst is not clear yet [4].

In the present study, the effect of phosphorus in the HDN of piperidine, decahydroquinoline (DHQ) and ortho-propylaniline (OPA) over a series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different phosphorus content (1-4 wt%) was studied. Direct evidences for the function of phosphorus in the C-N bond cleavage reaction was obtained.

2. Experimental

Catalyst were prepared by means of the incipient wetness impregnation method.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of particle size 0.25-0.45 mm was first co-impregnated with aqueous solutions of ammonium heptamolybdate and ortho-phosphoric acid. The samples were impregnated at room temperature for 4 h, dried at 393 K for 12 h and then calcined at 773 K for 4 h. The resulting Mo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were further impregnated with an aqueous solution of nickel nitrate, dried and calcined as indicated above. The pH of the impregnating solution

was in some cases adjusted by nitric acid or ammonium hydroxide. Further information can be found elsewhere [12, 13]. The original  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Condea, surface area 228 m<sup>2</sup>/g, pore volume 0.49 ml/g) had an incipient water pore volume of 0.75 ml/g.

The HDN reactions were carried out in a continuous-flow microreactor. A sample of 0.5 g catalyst diluted with 9.5 g SiC was first sulfided *in situ* with a mixture of 10% H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub> at 643 K and 1.5 MPa for 4 h. After sulfidation the reactor was cooled down in the flowing sulfiding gas to 593 K and the pressure was increased to 3.0 MPa. Liquid feed was fed to the reactor by means of a high pressure pump (Spectra Physics) at a rate of 0.1 ml/min. The space velocity was set at 1.0x10<sup>-2</sup> mol-piperidine/h.g-catalyst and 3.15x10<sup>-3</sup> mol-DHQ(OPA)/h.g-catalyst, and the hydrogen flow rate at 350 ml/min. Dimethyldisulfide was added to the liquid reactant to generate H<sub>2</sub>S in the reaction mixture (H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> = 3.0x10<sup>-3</sup> mol/mol). Reaction products were analysed by on-line gas chromatography with a Shimadzu GC-14A gas chromatograph equipped with a 50 m CP Sil-5 fused silica capillary column (Chrompack, 0.50 mm i.d. and 1.05  $\mu$ m film) and a flame ionisation detector. Samples were taken after 6 h (piperidine) or 25 h (DHQ and OPA) on stream when the activity was relatively stable. HDN conversions were calculated from the formation of hydrocarbons per mole reactant fed, with n-nonane as the internal standard.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. PIPERIDINE

In the HDN of piperidine two C-N bond cleavage reactions are needed to remove the nitrogen atom (Fig. 1). In the first C-N bond cleavage pentylamine (PA) is formed, which very easily undergoes a second C-N bond cleavage to C<sub>5</sub> hydrocarbons as shown by the low concentration of PA present in the reaction product (Table 2). Pentenylamine (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>), which should be the first product formed by N-elimination from piperidine, was not observed. Once formed, it is probably immediately hydrogenated to pentylamine before desorbing from the catalyst surface.

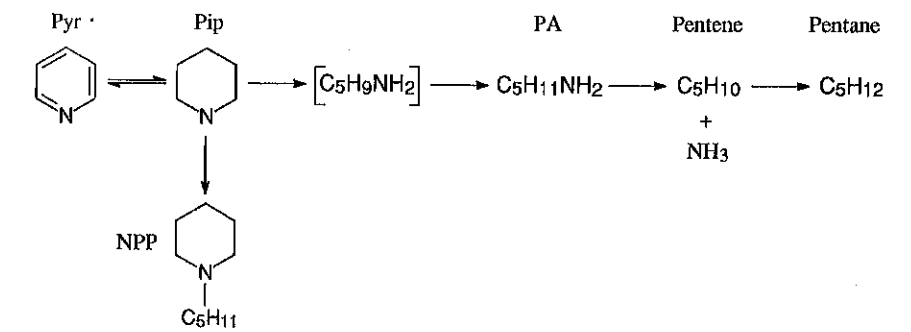


Fig. 1 HDN reaction network of piperidine

Phosphorus decreased the piperidine conversion as well as the HDN conversion to C<sub>5</sub> hydrocarbons of the NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (Table 1), indicating that it diminished the C-N bond cleavage activity of the NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The higher the phosphorus content in the catalyst, the lower the HDN activity. No HDN activity of P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was observed. This is contradiction to the dual bed results of Eijssbouts et al. [3], which were interpreted as indicating that phosphate on alumina increases the C-N bond breaking of alkylamines.

Table 1 Effect of phosphorus in the HDN of piperidine

catalyst	HDN (%)	product composition (%)					
		pip	PA	pentene	pentane	pyr	others*
P(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	99.4	0	0	0	0	0.6
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.5	39.2	5.5	9.7	37.8	1.9	5.8
NiMoP(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.8	46.4	4.9	11.3	28.5	1.7	7.9
NiMoP(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.7	49.0	4.9	12.1	24.6	1.7	8.0
NiMoP(4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.7	58.9	5.7	11.5	15.2	1.6	7.5

\* sum of all by-products

It is also found from Table 1 that introduction of phosphorus to the catalyst strongly decreased the ratio of saturated (pentane) to unsaturated HDN product (pentenes). Actually, the decreased  $C_5^0/C_5^=$  ratio is mainly caused by a decrease of the concentration of pentane in the product, while the concentration of pentenes stayed more or less constant. An elimination mechanism of C-N bond cleavage will first lead to alkene as the primary HDN product (14) which is subsequently hydrogenated to an alkane. The decrease of the concentration of pentane while leaving the concentration of pentenes unchanged therefore suggests that introducing phosphorus not only decreased the C-N bond cleavage capability of the NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, but also decreased its hydrogenation capability of alkenes

### 3.2. DECAHYDROQUINOLINE

In the HDN of piperidine, large amounts of by-products were formed (more than 20 by-products were observed in the gas chromatogram), which in some cases were partly denitrogenated products like N-pentylpiperidine (NPP). Products such as NPP, which can be thought to consist of one mole of pentene and one mole of the piperidine reactant, made the data analysis difficult. Because not all by-products can be identified and considered for the data analysis, the uncertainty of the data analysis may be large. To avoid such a problem, we studied the HDN of decahydroquinoline (DHQ) which contains a carbocyclic ring in addition to the heterocyclic ring (as in piperidine).

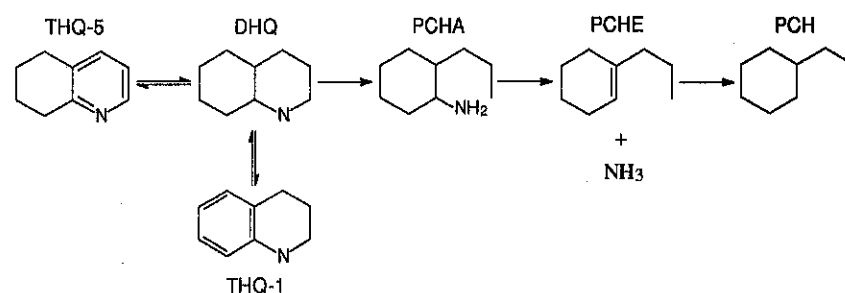


Fig. 2 HDN reaction network of decahydroquinoline

The HDN reaction network of decahydroquinoline (Fig. 2) closely resembles that of piperidine (Fig. 1). Again, only C-N bond cleavage reactions are needed to remove the nitrogen atom from the DHQ molecule. As in the case of piperidine, breaking the first C-N bond results in the formation of an intermediate (propylcyclohexylamine, PCHA), which easily undergoes breaking of the second C-N bond to the primary HDN product propylcyclohexene (PCHE). PCHE is then hydrogenated to the secondary HDN product propylcyclohexane (PCH). Just as piperidine can undergo dehydrogenation of the heterocyclic ring to pyridine, dehydrogenation of DHQ to 5,6,7,8-tetrahydroquinoline (THQ-5) also proceeds to an appreciable extent (Fig. 2). Further dehydrogenation of THQ-5 to quinoline (Q) was not observed, and formation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (THQ-1) was only observed in trace amounts (0.5-0.7%) under the present reaction conditions, indicating that dehydrogenation of the heterocyclic ring is much faster than that of the carbocyclic ring. The dehydrogenated secondary HDN product propylbenzene (PB) was never observed. In contrast to the HDN of piperidine, the formation of by-products (others) in the HDN of DHQ was small (Table 2) which simplified the data analysis.

Table 2. Effect of phosphorus content in the HDN of decahydroquinoline

catalyst	HDN (%)	product composition (%)						
		DHQ	PCHA	PCHE	PCH	THQ5	THQ1	others
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	67.0	3.7	7.6	12.2	8.1	0.7	0.6
NiMoP(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.6	69.6	3.5	7.5	10.1	8.0	0.6	0.7
NiMoP(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.1	71.2	3.5	7.7	8.4	8.1	0.5	0.6
NiMoP(4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2	75.5	3.3	6.8	5.4	7.8	0.7	0.6

The high concentration of DHQ and low concentration of PCHA in the reaction products indicates that breaking the first C-N bond in a DHQ molecule is much more



difficult than breaking the second C-N bond in a PCHA molecule, as in the case of piperidine. It is clearly seen from Table 2 that phosphorus has a negative effect on the HDN of DHQ over the NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, i.e. a negative effect on the C-N bond cleavage reaction. The inhibiting effect of phosphorus on the hydrogenation reaction of the alkene does not contribute to the negative effect of phosphorus on the overall HDN reaction rate, because nitrogen was already removed in the preceding step.

To explain the enhanced HDN activity of quinoline over Ni-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with phosphorus, Eijsbouts et al. [3] suggested that phosphorus accelerates the N-elimination from DHQ. To prove their point, they carried out an experiment in which a P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst bed was placed downstream of a Ni-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst bed and in which quinoline was used as the feed. They observed a decrease in the DHQ concentration and an increase in the hydrocarbon concentration at the reactor outlet, relative to the experiment in which only a single Ni-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst bed was used. Our experiments with DHQ over P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed no formation of hydrocarbons at all, however, at 593 K or at 643 K (the temperature used by Eijsbouts et al.). The DHQ reactant, which consists of 3:1 cis/trans isomer mixture, isomerised over P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, probably via dehydrogenation and hydrogenation over metal impurities in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC diluent. In agreement with this explanation, some dehydrogenation reaction of DHQ to THQ5 and THQ1 was observed.

The results demonstrated that in contradiction to the suggestion of Eijsbouts et al. [3], phosphate plays no direct role in the C-N bond cleavage. The negative effect of phosphorus in the HDN of piperidine and DHQ, and the positive effect of phosphorus on the HDN of quinoline must therefore be due to its effect on the Ni and Mo.

### 3.3. ORTHO-PROPYLANILINE

It is well known that phosphorus has a beneficial effect on the HDN reaction over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in industrial [2] as well as laboratory operations [3]. Since basic

nitrogen-containing heterocycles are the most difficult compounds to hydrodenitrogenate [14] and since the C-N bond cleavage reaction is usually the most difficult reaction step in the HDN process, our conclusion that phosphorus exhibits a negative influence on the C-N bond cleavage reaction over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts seems surprising. However, in the industrial HDN process aniline-type compounds are present in the feed or they are formed as reaction intermediates in the HDN of aromatic N-containing compounds such as quinoline and indole [14, 15]. The HDN of anilines proceeds mainly through hydrogenation of the aromatic ring to a saturated amine (PCHA in the case of ortho-propylaniline, OPA). After hydrogenation of OPA to PCHA, the C-N bonds are broken and hydrocarbons are formed (Fig. 3) as in the cases of DHQ and piperidine, while the direct C-N bond cleavage of the aniline (OPA) to the aromatic hydrocarbon (PB) occurs to a small extent only [16, 17]. In the HDN of OPA, PCHA was either not observed or only in traces which indicates that the conversion of PCHA is very easy and that the hydrogenation of OPA to PCHA is the rate-limiting reaction step.

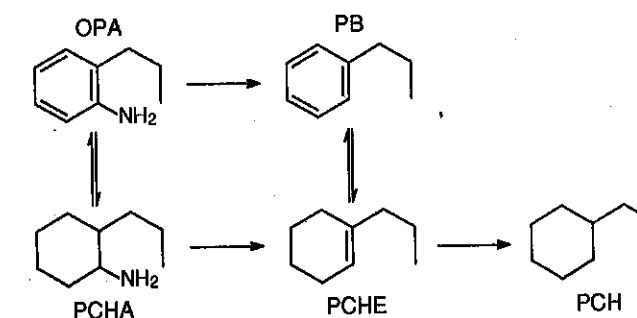


Fig. 3 HDN reaction network of ortho-propylaniline

In contrast to its negative effect in the HDN of piperidine and decahydroquinoline, phosphorus exhibited a strong promotional effect in the HDN of ortho-propylaniline over NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (Table 3). The product composition shows that phosphorus promotes the hydrogenation reaction of the aromatic ring. The increase of HDN up to 2 wt% P suggests that the promotional effect of phosphorus observed in the industrial HDN process [2] and model compound studies [3] might arise from the HDN of aniline-type

compounds which is rate limiting. Although the concentration of aniline-type compounds in oil fractions is usually quite low and the HDN of anilines is quite easy when they react alone, their concentrations in the reaction effluent can be substantial due to the inhibiting effect of other nitrogen-containing compounds on their conversions, as has been reported both in model compound studies [18, 19] and in industrial hydrotreating [20]. Limitation of the HDN process by the further conversion of aniline-type compounds is thus possible. Therefore, it can be expected that in industrial HDN processes phosphorus may exhibit a promotion effect over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under mild hydrotreating conditions, when there is an accumulation of aniline-type compounds.

Table 3 Effect of phosphorus in the HDN of ortho-propylaniline

catalyst	HDN (%)	product composition (%)		
		PCH	PCHE	PB
P(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.5	17.8	4.8	0.9
NiMoP(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.2	21.3	7.4	1.5
NiMoP(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.6	23.7	9.1	1.8
NiMoP(4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.9	16.7	11.4	1.8

#### 3.4. EFFECT OF PHOSPHORUS ON THE CATALYTIC SITE

Since the introduction of phosphorus to an NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst continuously decreases the specific surface area and pore volume of the catalysts, the negative effect of phosphorus on the C-N bond cleavage reaction of saturated amines might simply be explained by a smaller number of catalytically active sites, due to the diminished support specific surface area available to disperse the active components. Another, or additional

explanation would be that phosphorus has a negative influence on the sites on which N-elimination and olefin hydrogenation reactions take place.

The positive effect of phosphorus in the HDN of OPA can, however, only be explained by an increase in the number of sites which cause hydrogenation of aromatics, or by an increase in their intrinsic activity. An increased number of such sites might be possible when these sites are especially present in the top Ni-MoS<sub>2</sub> slab in a stack of Ni-MoS<sub>2</sub> slabs. An increase in the stacking of MoS<sub>2</sub> by the addition of phosphorus to NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts has been observed [8, 21], and a special activity of the sites in the top MoS<sub>2</sub> slab has also been described [22].

An increase in the intrinsic activity for aromatic hydrogenation must mean that the sites are chemically modified. A reason for this might be the replacement of a sulfur atom by a phosphorus atom in the Ni coordination. Phosphorus which is close to Ni-MoS<sub>2</sub> particles might be reduced to PH<sub>3</sub> by spilt over H atoms, which induces a P-S exchange reaction at the catalyst surface. Evidence for such reaction has been presented [23].

#### 4. Conclusions

It can be concluded that breaking of the first C-N bond of a saturated heterocyclic molecule is usually the rate-limiting reaction step and that breaking of the second C-N bond is relatively easy. Introduction of phosphorus to a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst decreases its catalytic activity for the C-N bond cleavage of saturated N-containing compounds. Phosphorus also exhibits a negative effect on the subsequent hydrogenation reaction of the primary HDN products (alkenes) to secondary HDN products (alkanes). A promoting effect of phosphorus has been found in the HDN of ortho-propylaniline, where hydrogenation of the aromatic ring is rate-limiting.

It is suggested that the negative effect of phosphorus on the HDN reaction might be due to the decreased dispersion of the NiMoS active phase because of the decreased surface area and pore volume of the P-containing catalysts. The promotional effect of phosphorus over the NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the HDN of OPA, however, can only be understood

if it is assumed that phosphorus has a direct positive influence on the sites for the hydrogenation of aromatic rings.

#### References

- [1] G. A. Mickelson, US Patent 3749663, 3755148, 3755150 and 3755196 (1973).
- [2] R. E. Tischer, N. K. Narain, G. J. Stiegel and D. L. Cillo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 422.
- [3] S. Eijsbouts, J. N. M. van Gestel, J. A. R. van Veen, V. H. J. de Beer and R. Prins, *J. Catal.*, 131 (1991) 412.
- [4] J. M. Lewis, R. A. Kydd, P. M. Boorman and P. H. van Rhyen, *Appl. Catal.*, 84 (1992) 103.
- [5] C. W. Fitz and H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22 (1983) 40.
- [6] K. Gishiti, A. Iannibello, S. Marengo, G. Morelli and P. Titarelli, *Appl. Catal.*, 12 (1984) 381.
- [7] J. A. R. van Veen, P. A. J. M. Hendriks, R. R. Andrea, E. J. G. M. Romers and A. E. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5275.
- [8] R. C. Ryan, R. A. Kemp, J. A. Smegal, D. R. Denley and G. E. Spinnler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 50 (1989) 21.
- [9] A. Morales, M. M. Ramirez and F. Hernandez, *Appl. Catal.*, 41 (1988) 261.
- [10] J. A. R. van Veen, H. A. Colijn, P. A. J. M. Hendriks and A. J. van Welsenens, *Fuel Proc. Techn.*, 35 (1993) 137.
- [11] R. Candia, O. Sørensen, J. Villadsen, N-Y. Topsøe, B. S. Clausen and H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 763.
- [12] M. Jian and R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104 (1995) 231.
- [13] M. Jian, J. L. Rico Cerda and R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104 (1995) 225.
- [14] H. Schulz, M. Schon and N. M. Rahman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 27 (1986) 201.
- [15] M. J. Girgis and B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021.
- [16] C. Moreau, J. Joffre, C. Saenz and P. Geneste, *J. Catal.*, 122 (1990) 448.
- [17] C. N. Satterfield and S. H. Yang, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 23 (1984) 11.
- [18] G. Perot, *Catal. Today*, 10 (1991) 447.
- [19] C. N. Satterfield and J. F. Cocchetto, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 20 (1981) 53.
- [20] S. Kasztelan, T. des Gourières and M. Breyse, *Catal. Today*, 10 (1991) 433.
- [21] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot, *J. Catal.*, 147 (1994) 123.
- [22] D. Daage and R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
- [23] P. J. Mangnus, A. D. van Langeveld, V. H. J. de Beer and J. A. Moulijn, *Appl. Catal.*, 68 (1991) 161.



## 8 ° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

13 a 15 de setembro de 1995

Nova Friburgo - RJ

### ÍNDICE

AUTOR	PÁG.
. A. Pedro Pereira .....	V.1-001
. ADERNE, Ricardo .....	V.2-064
. AEGERTER, Michel André .....	V.2-117
. AFONSO, Julio Carlos .....	V.1-018, 436, 459-V.2-025, 387
. AGUILAR-RÍOS, G. ....	V.1-067, 155
. AGUIRRE, Maria Del Carmen .....	V.2-094
. ALLAKHVERDOVA, Nayla Khalilovna .....	V.1-196
. ALMEIDA-COSTA, Cristina A. ....	V.1-444
. ALMEIDA, Francisco E. F. ....	V.2-295
. ALMEIDA, Marlon Brando Bezerra de .....	V.1-302
. AMORIM, Adelaide Maria M. ....	V.2-086
. AMORIM, Gisela S. ....	V.1-212
. AMORIM, H. S. ....	V.1-115
. AMORIM, Mauro B. de .....	V.1-538-V.2-471
. ANDRADE, Heloysa M. C. ....	V.2-239, 495
. ANTONIO, J. A. Toledo .....	V.1-155
. ANTUNES, Octavio A.C. ....	V.2-319
. APPEL, Lucia G. ....	V.1-220
. AQUINO, Arislete Dantas de .....	V.2-174
. ARANDA, Donato A. G. ....	V.1-018
. ARAÚJO, Antonio Souza de .....	V.2-247
. ARAÚJO, Everaldo C. C. ....	V.1-546
. ARAÚJO, Lúcia R. Raddi de .....	V.1-309
. ARMENDARIZ, H. ....	V.1-155
. ASSAF, Elisabete Moreira .....	V.2-487
. ASSAF, José Mansur .....	V.1-107-V.2-463, 487
. AUGUSTI, Rodinei .....	V.1-360
. AUGUSTO, C. C. C. ....	V.1-115
. BAIBICH, Ione Maluf .....	V.1-352
. BALDANZA, Maria Auxiliadora S. ....	V.1-212
. BARBOSA, Mário Nilo M. ....	V.1-147
. BARRAULT, J. ....	V.2-519
. BARRETO, Giovana D'Amorim .....	V.2-395
. BATISTA, Marcelo S. ....	V.2-231
. BATISTA, Nougá Cardoso .....	V.2-358



. BAUMGARTNER, João Batista .....	V.2-149
. BENTES JUNIOR, Ayr Portilho .....	V.1-294 - V.2-223
. BERGERET, Gerard .....	V.1-099
. BITTELBRUNNN, Yara Lomena .....	V.2-199
. BITTENCOURT, Roberto Carlos Pontes .....	V.1-286 - V.2-311
. BONNET, Michel C. ....	V.2-343
. BOZON-VERDURAZ, François .....	V.1-050
. BRANDÃO, S. T. ....	V.1-171
. BREYSSE, Michèle .....	V.1-428, 436, 459 - V.2-387
. BRITO, Joaquin L. ....	V.1-390
. BRUN, Michele .....	V.2-017
. BUENO, José Maria Corrêa .....	V.1-188, 546 - V.2-133, 199
. BUGLI, Guy .....	V.2-403
. BUSSI, Juan .....	V.1-141
. BUTT, John B. ....	V.1-009
. CALSAVARA, Valmir .....	V.1-237
. CARDOSO, Dilson .....	V.1-245 - V.2-255, 287, 295, 303, 479
. CARDOSO, Mauri B. ....	V.1-412
. CARMO, Lúcia Maria Pires de Moraes .....	V.2-064, 125, 192
. CARVALHO, Maria Wilma N. C. ....	V.2-287
. CARVALHO, Marly F. A. de .....	V.1-147
. CASAS, Marisol Grande .....	V.1-514 - V.2-431
. CASTRO, Sandra G. C. de .....	V.2-174
. CATTENOT, Martine .....	V.1-428, 459
. CERRELLA, Elsa G. ....	V.1-034
. CESAR, Deborah Vargas .....	V.1-026
. CHAUVIN, Yves .....	V.1-325
. COBO, Antonio José Gomez .....	V.1-122, 179 - V.2-174
. CORMA, Avelino .....	V.1-514 - V.2-431
. CORTEZ, Gilberto Garcia .....	V.2-059, 133
. COSTA, Marcos A. S. ....	V.2-379
. COSTA, Stella R. Reis da .....	V.2-140, 231
. COTTA, Raissa Maria .....	V.1-475
. COUDURIER, Giselle .....	V.1-253
. COUTINHO, Fernanda M. B. ....	V.2-379
. CRUZ, Gilberto Marques da .....	V.1-059, 122, 253 - V.2-009, 041, 278, 403
. CUNHA, David dos Santos .....	V.1-059 - V.2-009
. CUNHA, Fernanda Vieira da .....	V.1-376
. DAMASCENO, Sandra Matias .....	V.2-140
. DANI, Paulo .....	V.2-365
. DE BORTOLI, Rodrigo Afonso .....	V.2-447
. DELFINO, Marcos Rosa-Brussin .....	V.1-001
. DELGADO, R. A. Sánchez .....	V.1-368
. DELICHÈRE, Pierre .....	V.2-017
. DELMON, Bernard .....	V.1-405
. DIAS, Maria de Lourdes M. R. ....	V.2-086



. DIEGUEZ, Lidia C. ....	V.1-091, 115, 467, 522 - V.2-094
. DINIZ, Jaécio Carlos .....	V.2-247
. DJEGÁ-MARIADASSOU, Gerald .....	V.2-041, 403
. DÓREA, Marcia de Melo .....	V.1-294
. DUARTE, Maria Alice Ibanez .....	V.1-262
. DUHALDE, Stella .....	V.1-034
. DUPONT, Jairton .....	V.1-344 - V.2-365, 372
. DURÁN, Rafael Matos .....	V.1-546
. DURÃO, Marcelo C. ....	V.2-231
. EON, Jean-Guillaume .....	V.1-042, 163, 204, 220, V.2-080, 184
. ESPELETA, Alexandre .....	V.2-350
. ESTEVES, Pierre Mothé .....	V.1-538 - V.2-471
. FACHINI, Adriano .....	V.1-179
. FARO JR., Arnaldo C. ....	V.1-398, 412, 492
. FERNANDES, Marcos .....	V.1-352
. FERNANDES, Nelmo F. ....	V.1-507
. FERNANDES, R. M. S. ....	V.2-051
. FERREIRA, José Carlos Netto .....	V.2-231
. FETTER, Geolar .....	V.1-384
. FIERRO, J. L. G. ....	V.2-544
. FILGUEIRAS, Carlos A. L. ....	V.1-360
. FLORENTINO, Ariovaldo de Oliveira .....	V.2-117
. FORNÉS, Vicente .....	V.1-514 - V.2-431
. FORTE, Madalena C. ....	V.1-333
. FRANCISCO, Regina P. ....	V.2-295
. FRANCK, Raymonde .....	V.2-278
. FRANCO, Ana M. Maubert .....	V.1-384
. FRANCO, Douglas Wagner .....	V.2-358
. FRETY, Roger .....	V.1-018, 099, V.2-017
. GALEMBECK, Fernando .....	V.1-147
. GALLAND, Griselda B. ....	V.1-344
. GARCIA JR., Miguel Batista .....	V.2-271
. GARLA, Luiz Carlos .....	V.2-411
. GASPAS, Alexandre Barros .....	V.1-091
. GÉLIN, Patrick .....	V.1-229
. GERBASE, Annelise Engel .....	V.1-376
. GOMES, A. C. Leiras .....	V.2-207
. GOMES, Maria de Fatima T. ....	V.2-319
. GONÇALVES, Coelho M. ....	V.1-188
. GONÇALVES, José Ailton .....	V.2-327
. GONZALES, Wilma de Araújo .....	V.1-253 - V.2-064, 125, 192, 278, 424
. GOUVEIA, Carlos Antonio A. ....	V.1-492
. GRAEFF, Cláudio R. ....	V.1-352
. GRANGE, Paul .....	V.1-398, 405
. GRIFFE, Beniah .....	V.1-390
. GUARDA, Marluce Oliveira da .....	V.2-158



. GUISET, Michel .....	V.2-223
. GUSEVSKAYA, Elena .....	V.1-360-V.2-327
. HENRIQUES, Cristiane A. ....	V.1-270-V.2-223
. HERNÁNDEZ, Antonio Zizaldra .....	V.1-384
. HERVOSO, Marco Antonio Arellano .....	V.1-196
. HINCKEL, José Nivaldo .....	V.1-122
. HUMERES, Eduardo .....	V.2-419
. IRIGARAY, Bruno .....	V.1-141
. JESUS, Luciano Castro de .....	V.2-487
. JIAN, Mou .....	V.2-558
. JOEKES, Inés .....	V.2-166
. JORDÃO, Elizabete .....	V.1-179-V.2-174
. KARANDIN, Aleksei .....	V.2-327
. KOVER, W. Bruce .....	V.1-278
. L'AMOUR, Rogério J. A. ....	V.2-231
. LABORDE, Miguel A. ....	V.1-034
. LADISCH, Michael R. ....	V.1-500
. LAM, Yiu Lau .....	V.1-262, 286 - V.2-207, 311
. LANGONE, Marta Antunes Pereira .....	V.2-215
. LEITE, Luiz Cláudio Brendler .....	V.1-452
. LEITE, Sidnei Quezada M. ....	V.1-522
. LIGABUE, Rosane Angélica .....	V.2-335
. LIKHOLOBOV, Vladimir .....	V.2-327
. LIMA, Anselmo A. G. de .....	V.2-495
. LIMA, Antonio Luís dos Santos .....	V.2-064
. LIMA, F. P. ....	V.1-467
. LIMA NETO, Benedito dos Santos .....	V.2-358
. LOBÃO, Valéria Bueno .....	V.1-059
. LOPES, Maria de Fátima dos Santos .....	V.2-110
. MACEDO, José Carlos Duarte .....	V.1-317
. MACHADO JR., Hélio F. ....	V.2-231
. MACHADO, Marina da Silva .....	V.2-303
. MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes .....	V.1-237-V.2-094, 102
. MACIEL FILHO, Rubens .....	V.1-475
. MAGNOUX, Patrick .....	V.2-223
. MANOLI, Jean-Marie .....	V.2-278
. MARCOLINO, Gláucio Rodrigues .....	V.1-302
. MARIA, Luiz Claudio de Santa .....	V.2-379
. MARTINS, Elizabeth Pires .....	V.2-064
. MARTINS, Ruth L. ....	V.1-270-V.2-503
. MATTOS JR., Arthur Romualdo J. de .....	V.2-025, 033
. MATTOS, Lisiane V. ....	V.1-270
. MAULER, Raquel S. ....	V.1-344
. MEDEIROS, Gilson Gomes de .....	V.2-255
. MEDEIROS, Paulo Roberto da Silva .....	V.1-204, 220-V.2-080
. MELO, Rogério Alexandre Alves de .....	V.2-247



. MENDES, Fabiana M. T. ....	V.2-001
. MENDES, Mario de Jesus .....	V.1-050
. MENEZES, Sonia M. C. ....	V.1-270, 278, 412, 522
. MEROLA, Flávia Maria de Aguiar .....	V.2-184
. MILLINI, R. ....	V.1-171
. MIRANDA, Márcia S. Lacerda .....	V.1-344
. MONTEIRO, Adriano Lisboa .....	V.2-335, 343, 365, 372
. MONTEIRO, José Luiz Fontes .....	V.1-229, 270, 294-V.2-207, 215, 223
. MONTEIRO, Robson de Souza .....	V.1-091
. MONTES-BARZÓN, Amado A. ....	V.1-245
. MONTOYA, A. ....	V.1-155
. MORAN, Paulo José Samenho .....	V.2-166
. MORAWECK, Bernard .....	V.1-099-V.2-017
. MOREIRA, Regina de F. P. M. ....	V.2-419
. MORENO, Esteban L. ....	V.2-495
. MOTA, Claudio J.A. ....	V.1-278, 286, 538-V.2-263, 311, 471
. MOURA, José Cláudio .....	V.2-447
. MOURA, Luiz F. ....	V.2-463, 479
. MULLER, Ana Cristina A. ....	V.1-270
. MÜLLER, H. J. ....	V.1-484
. NASCIMENTO, Marco Antonio Chaer .....	V.1-262, 530
. NAVA, N. ....	V.1-155
. NOGUEIRA, Leonardo .....	V.1-278
. NOLL, Annegret .....	V.2-350
. NORONHA, Fábio Bellot .....	V.1-099-V.2-017
. NORONHA, Zuy Maria Magriotis .....	V.1-229, 270
. NUNES, Pedro Paulo .....	V.1-452
. OGEDA, Rafael Hernandes .....	V.2-454
. OLIVEIRA, Gustavo Freitas de .....	V.2-239
. OLIVEIRA, Paulo Gustavo Pries de .....	V.1-204-V.2-080, 140, 149
. OLIVEIRA, Suzana Modesto de .....	V.2-239, 439
. OLIVIER, Helène .....	V.1-325
. OYAMA, S. T. ....	V.1-420
. PACHECO FILHO, José Geraldo .....	V.1-163
. PARODI, Susana .....	V.1-141
. PASSOS, Fabio B. ....	V.1-075
. PASTURA, Nídia Maria Ribeiro .....	V.1-452-V.2-064, 125, 192, 424
. PELLUCCHI, Nancy .....	V.1-034
. PEREIRA, João Alexandre Ferreira da Rocha .....	V.2-110
. PEREIRA, Marcelo M. ....	V.1-083-V.2-051
. PEREIRA, Romeu A. ....	V.2-379
. PERÉZ, Carlos André C. ....	V.1-026, 042, 115
. PÉREZ, Isaías Hernández .....	V.1-384
. PERGHER, Sibebe B. C. ....	V.1-514-V.2-431
. PICCOLLI, Ricardo Luis .....	V.2-072
. POLANEK, P. ....	V.1-484



. PORTEFAIX, Jean-Louis .....	V.1 - 428, 436, 459 - V.2 - 387
. PORTO, Luismar Marques .....	V.1 - 009 - V.2 - 454
. POTVIN, Claude .....	V.2 - 278
. PRINS, Roel .....	V.2 - 558
. PROBST, Sônia H. ....	V.2 - 025, 033
. QUADRO, Emerentino Brazil .....	V.2 - 086
. QUELHAS, André Domingues .....	V.1 - 302
. QUIJADA, Raul .....	V.1 - 344
. QUINTA-FERREIRA, Rosa M. ....	V.1 - 444
. R. Guaicaipuro Rivas .....	V.1 - 001
. RABÊLO, Adriano Alves .....	V.2 - 117
. RAMANATHAN, S. ....	V.1 - 420
. RAMÍREZ-SOLÍS, A. ....	V.1 - 067
. RANGEL, Maria do Carmo .....	V.1 - 147 - V.2 - 086, 158
. RAPOSO, Claudia Maria de Oliveira .....	V.2 - 149
. RAWET, Raul .....	V.1 - 317 - V.2 - 263
. RAYMUNDO, Alexandre .....	V.2 - 463
. RESENDE, Neuman Solange de .....	V.1 - 042
. RIBEIRO, Fábio B. ....	V.1 - 333
. RIBEIRO, Fábio H. ....	V.2 - 532
. RODRIGUES, Alfrío E. ....	V.1 - 444
. RODRIGUES, José Augusto Jorge .....	V.1 - 122 - V.2 - 403
. RODRIGUES, José Augusto Rosário .....	V.2 - 166
. ROMA, Marivone N. S. C. ....	V.1 - 059
. ROSA, R. G. da .....	V.1 - 368
. ROSAS, Danielle .....	V.1 - 262
. ROUILLER, Cláudia Oneida .....	V.1 - 107
. SACHETT, Cristina Marques Malavolta .....	V.1 - 253 - V.2 - 064, 125, 192, 278, 424
. SALAS, P. ....	V.1 - 067, 155
. SALES, Emerson Andrade .....	V.1 - 050
. SALIM, Vera Maria Martins .....	V.1 - 026, 115, 133
. SAN GIL, Rosana A. S. ....	V.1 - 522
. SANTOS, Ana Carlota B. dos .....	V.1 - 398, 492
. SANTOS, Eduardo N. dos .....	V.1 - 360
. SANTOS, João Henrique Zimnoch dos .....	V.1 - 352
. SANTOS, José Carlos Moreira dos .....	V.1 - 253 - V.2 - 278
. SANTUCCI, A. ....	V.1 - 171
. SATHLER, Maria das Neves Barroso .....	V.2 - 184
. SCHEEFFER, Milena .....	V.2 - 184
. SCHIFTER, I. ....	V.1 - 067, 155
. SCHMAL, Martin .....	V.1 - 018, 026, 042, 075, 083, 099, 163, 212, 220, 309, 420, 467 - V.2 - 001, 017, 025, 033, 051, 064, 102
. SCHUCHARDT, Ulf .....	V.2 - 350
. SCIPIONI, Rosângela B. ....	V.1 - 344
. SCOFIELD, Cynthia Fraga .....	V.1 - 253 - V.2 - 278
. SEREFIN, Marcus .....	V.2 - 372



. SILVA, Ana L. S. S. ....	V.2 - 379
. SILVA, Antonio Osimar Souza da .....	V.2 - 247
. SILVA, Katia Moniz da .....	V.1 - 133
. SILVA, Lindomar Roberto Damasceno da .....	V.2 - 411
. SILVA, Maria Isabel Pais da .....	V.2 - 395, 439
. SILVA, Monica A. P. da .....	V.1 - 212
. SILVA, R. ....	V.1 - 067
. SILVA, Severina Jardeléia de Amorim .....	V.2 - 424
. SILVA, V. L. S. Teixeira da .....	V.1 - 420, 467
. SILVA, Vinicius Velho da .....	V.1 - 492
. SILVEIRA, Leandro S. ....	V.1 - 333
. SOARES, Ricardo Reis .....	V.2 - 064
. SOARES NETO, Turibio Gomes .....	V.1 - 059, 122 - V.2 - 041, 424
. SOMORJAI, Gabor A. ....	V.2 - 532
. SOUHAMI, Oder A. C. ....	V.1 - 083
. SOUZA-AGUIAR, Eduardo Falabella .....	V.1 - 237, 302
. SOUZA, Márcio N. de .....	V.2 - 239, 495
. SOUZA, Michèle Oberson de .....	V.2 - 335
. SOUZA, Roberto Fernando de .....	V.1 - 325, 352, 376 - V.2 - 335, 372
. SOUZA, Vanderléa de .....	V.1 - 204
. STUMBO, Alexandre Moura .....	V.1 - 405
. SUÑE, Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio .....	V.2 - 110
. TEJEDA, Roberto .....	V.1 - 034
. TELLES, Wagner Magno .....	V.1 - 360
. TEMKIN, Oleg Naumovich .....	V.1 - 196
. TKATCHENKO, Igor .....	V.2 - 343
. TORO, G. Del .....	V.1 - 067
. TORRES, Elaine Ferreira .....	V.2 - 125, 192
. URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto A. ....	V.2 - 271
. VALENZUELA, M. A. ....	V.1 - 067, 155
. VALLE, Antonio Adolfo F. ....	V.1 - 492
. VALLE, Maria Letícia Murta .....	V.1 - 302
. VANDERSALL, Mark T. ....	V.1 - 500
. VANNICE, M. Albert .....	V.1 - 075
. VÉDRINE, Jacques Charles .....	V.1 - 253
. VELOSO, Cláudia de Oliveira .....	V.1 - 294 - V.2 - 215
. VICENTINI, Valéria .....	V.2 - 158
. VICHI, Eduardo Joaquim de Souza .....	V.1 - 376
. VILLANOVA, Adriano Azeredo C. ....	V.2 - 064
. VOLTA, Jean Claude .....	V.1 - 204
. ZACHARIAS, Marisa Aparecida .....	V.1 - 122
. ZAPATA, B. ....	V.1 - 155
. ZOTIN, José Luiz .....	V.1 - 428, 492
. ZUCCHETTI, Roberto .....	V.2 - 166



GRÁFICA VITÓRIA LTDA.  
RUA DA RELAÇÃO, 31 - CENTRO  
TEL.: 221-2126  
CEP 20231 - RIO DE JANEIRO-RJ





**Instituto Brasileiro de Petróleo**  
Av. Rio Branco, 156 - 10º andar - Gr. 1035  
20043-900 - Rio de Janeiro - RJ  
Tel.: (55-21) 532-1610 - Fax: (55-21) 220-1596