

Pese a que los sistemas de níquel-monofosfina no son activos en la reacción de hidrocianación, la utilización de ligandos difosfina puede considerarse como uno de los avances más importantes en el área. Además, mediante la adecuada modificación del ángulo de quelatación es posible generar sistemas muy activos y resistentes a la desactivación.^{27,28}

El efecto positivo de las difosfinas con ángulos de quelatación grandes en la reacción de hidrocianación se puede describir como un efecto puramente electrónico del ángulo de quelatación. Se produce una simultánea desestabilización de geometrías planocuatras y estabilización de complejos tetraédricos de Ni(0) y se pone de manifiesto en la formación de especies de Ni(II) más resistentes a la desactivación y el aumento de la velocidad en la etapa de eliminación reductiva.

Conclusiones

Los estudios iniciales sobre la relación entre el ángulo de quelatación de ligandos difosfina y la actividad o selectividad de diferentes reacciones catalíticas utilizando ligandos de la familia Xantphos estaban basados en justificaciones puramente orbitales o electrónicas. No obstante, pese a que estos efectos electrónicos gobiernan la actividad tanto en la reacción de hidroformilación como en la de hidrocianación, los efectos estéricos (interacciones sustrato-ligando) juegan un papel fundamental en la determinación de la selectividad en la reacción de hidroformilación.

En la síntesis de policetonas, los resultados recientes nos llevan a la conclusión de que, a pesar de que son importantes los efectos electrónicos del ángulo de quelatación (especialmente en situaciones límite, ¡trans difosfinas no son productivas!) el factor clave en la determinación de la selectividad en la reacción de copolimerización de CO y etileno es el volumen estérico total generado por el ligando difosfina.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a los numerosos estudiantes e investigadores pre y posdoctorales mencionados en las referencias por su inestimable aportación a este trabajo. Z.F. agradece también a NRSC-C por el soporte económico.

Referencias Bibliográficas

- 1 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, 77, 313.
- 2 C. P. Casey and G. T. Whiteker, *Israel J. Chem.*, 1990, 30, 299.
- 3 P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek and P. Dierkes, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2741.
- 4 P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen and J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 895.
- 5 P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek and P. W. N. M. van Leeuwen, *Chemtech*, 1998, 27.

- 6 P. Dierkes and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1519.
- 7 T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinocha and J. J. Vanderbilt (to Eastman Kodak), U.S. Pat., 4,694,109, 1987 (*Chem. Abstr.*, 1988, 108, 7890); E. Billig, A. G. Abatjoglou and D. R. Bryant (to Union Carbide), Eur. Pat., 213,639, 1987 (*Chem. Abstr.*, 1987, 107, 7392r); A. van Rooy, K. Goubitz, J. Fraanje, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman and A. L. Spek, *Organometallics* 1996, 15, 835; M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W. J. Peng, S. A. Laneman and G. G. Stanley, *Science*, 1993, 260, 1784; L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, 38, 336.
- 8 R. F. Heck and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 2499.
- 9 J. M. Brown and A. G. Kent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, 1597.
- 10 C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Potrovich, J. A. Gavney Jr and D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5535.
- 11 M. Kraenenburg, Y. E. M. van der Burg, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, 1995, 14, 3081.
- 12 L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz and A. L. Spek, *Organometallics*, 2000, 19, 872.
- 13 L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk and C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 11616.
- 14 L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, 1999, 18, 4765.
- 15 J. J. Carbó, F. Maseras, C. Bo and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 7630.
- 16 C. P. Casey, E. L. Paulsen, B. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, B. A. Matter and D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 63.
- 17 J. D. Unruh and J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.*, 1982, 14, 19.
- 18 S. C. van der Slot, J. Duran, J. Luten, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, 2002, 21, 3873.
- 19 P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek and P. Dierkes, *Chem. Rev.*, 2000, 2741.
- 20 E. Drent, J. A. M. Broekhoven and M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.*, 1991, 417, 235.
- 21 I. Del Rio, C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2719.
- 22 G. Verspui, I. I. Moiseev, R. A. Sheldon, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 586, 196.
- 23 P. W. N. M. van Leeuwen, M. A. Zuidveld, B. H. G. Swennenhuis, Z. Freixa, P. C. J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 5523.
- 24 W. Goertz, W. Keim, D. Vogt, U. Englert, M. D. K. Boele, L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2981.
- 25 A. L. Casarino, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers and T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 9869.
- 26 M. J. Baker, K. N. Harrison, A. G. Orpen, P. G. Pringle and G. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 803; M. J. Baker and P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1292.
- 27 M. Kraenenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt and W. Keim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2177.
- 28 W. Goertz, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen and D. Vogt, *Chem. Commun.*, 1997, 1521.



Nitrides, oxynitrides and oxysulfides as photocatalysts for water splitting under visible light irradiation.

Kazunari Domen^{1*}

¹Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan. kdomen@res.titech.ac.jp

²Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology Co., 2-1-13 Higashiueno, Daito-ku 110-0015, Japan

Resumo-Abstract

Transition metal nitrides, oxynitrides, and oxysulfides were examined as potential photocatalysts for water splitting under visible light irradiation. Nitrides, oxynitrides, and oxysulfides based on tantalum, niobium, and titanium were turned out to absorb visible light ($\lambda \leq 600$ nm), which showed the ability to evolve H₂ or O₂ from aqueous solutions containing a sacrificial electron donor (CH₃OH) or acceptor (Ag⁺), respectively, via band gap excitation without noticeable photo-degradation of the catalyst itself.

Introduction

Various photocatalysts have been developed for energy problems and the increasingly stringent standards of environmental regulations. Present photocatalysts have been developed to decompose water with a maximum quantum efficiency exceeding 50%.^{1,4} However, these photocatalysts are wide bandgap semiconductors that function only under ultraviolet irradiation, where sunlight conversion is expected inefficient. For the efficient utilization of the sunlight, visible light responsive photocatalysts are demanded.

Narrow bandgap semiconductors absorb visible light, such as WO₃ and CdS^{1,4}, have not been used successfully as photocatalysts for water decomposition owing to unsuitable band positions or the instability of the catalysts with respect to photocorrosion. Oxides containing transition metal cations with a d⁰-electronic configuration such as Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, or Zr⁴⁺ are efficient wide bandgap photocatalysts available for overall water decomposition. In the case of the oxides, the top levels of the valence bands consist of O2p orbitals that are far deeper or positive than H₂O/O₂ redox potential.¹¹ In our research, we have designed a narrow bandgap by substituting nitrogen or sulfur for oxygen sites, as illustrated in figure 1. The electronic potential of the N2p orbitals is higher than that of the O2p, and it is therefore expected that the N2p orbitals dominate the

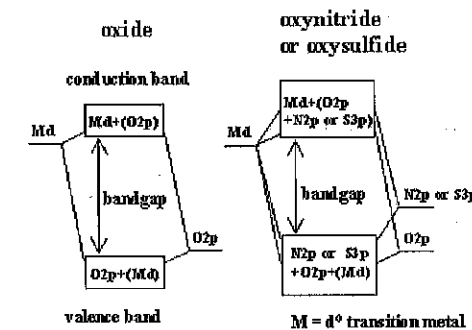


Figure 1. Proposed band models of oxynitrides and oxysulfides.

occupancy of the top of the valence band, leading to band gap narrowing.

Nitrogen-doped TiO₂ was reported as a photocatalyst, which has visible light response.¹² This catalyst, however, has only weak absorption in visible light (<450–500 nm) region for its quite low nitrogen content that the efficient visible light conversion is hardly expected. Some transition metal nitrides and oxynitrides are known to be candidates as pigment materials due to their strong absorption of visible light. In this paper, we report the

photocatalytic properties of some nitrides, oxynitrides, and oxysulfides containing Ta, Ti, or Nb under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm)

Experimental

The nitrides and oxynitrides were prepared by the nitridation of precursor oxides under ammonia gas flow at 1123 to 1223 K for 15 hours.^{13,14} The oxysulfide was prepared by heating a stoichiometric mixture of sulfides and oxides in a sealed quartz tube under vacuum.¹⁵ The crystal structures of the nitrides, oxynitrides, and oxysulfides were confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis.

The photocatalytic reaction was carried out in a closed gas circulation system under visible light irradiation using an Xe lamp (300 W) through cut-off ($\lambda > 420$ nm) and water filters to remove light in the ultraviolet and infrared regions, respectively. The air in gas phase as well as that dissolved in the reaction solution was completely removed by evacuation prior to photo-irradiation. The catalyst (0.2 to 0.4 g) was suspended in an aqueous solution (200 mL) by magnetic stirring. An aqueous methanol solution or $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ (H_2O 20 mL + MeOH 180 mL) was employed as the sacrificial electron donor for H_2 evolution, and an aqueous silver nitrate solution (0.01 M) was employed as the sacrificial electron acceptor for O_2 evolution. For H_2 evolution, Pt was loaded by the impregnation method from an aqueous $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ solution followed by H_2 reduction for 2 hours at 573 K. In the case of O_2 evolution, La_2O_3 (0.2 g) was added to the reaction solution to maintain the pH at about 8.5. Evolved gases were analyzed by gas chromatography (Ar carrier, TCD, MS-5A column) connected directly to the closed gas circulation system.

Results and Discussion

UV-Vis diffuse reflectance spectra of the (oxy)nitrides and oxysulfides are shown in figure 2. Absorption bands in visible region were observed for each catalyst. Absorption edges lie in the wavelength range of 500 to 600 nm. The bandgaps of the nitrides, oxynitrides, and oxysulfides were estimated to be about 2.0 to 2.5 eV. Although the precursor oxides are wide band gap semiconductors, bandgap energies are reduced to 2.0 to 2.5 eV by nitridation. The band gap reduction is attributed to the contribution of N2p orbitals to the top of the valence bands. Our density functional theory (DFT) calculations and others¹⁶ have confirmed that the band structures of (oxy)nitrides are in accordance with the simple idea that N2p orbitals contribute to the top of the valence bands. Nitridation of TiO_2 or Nb_2O_5 in above experimental condition resulted in the formation of TiN or NbN with dark brown to black color, respectively. Mixing with La or alkaline earth metal is indispensable to obtain a Ti or Nb-containing oxynitride with d⁰-electronic configuration. The role of La or alkaline earth metal is

namely to prevent Ti^{4+} or Nb^{5+} from being reduced during nitridation.

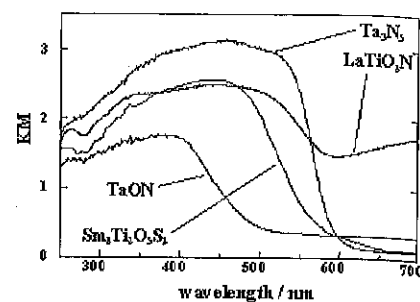


Figure 2. UV-Vis diffuse reflectance spectra of (oxy)nitrides and oxysulfide.

Table 1. Water splitting abilities of various photocatalysts.

	Evolution rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$		Bandgap / eV
	H_2	O_2	
TaON	15	660	2.5
Ta_2N_5	6	400	2.1
LaTiO_2N	30	41	2.0
$\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{2.33}\text{N}_{0.33}$	5.5	60	2.0
CaNbO_2N	1.5	46	1.9
LaTaON_2	20	0	2.0
CaTaON	23	0	2.4
SrTaO_2N	20	0	2.1
BaTaON	12	0	1.9
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$	30	15	2.0

The photocatalytic properties of the (oxy)nitrides and oxysulfides were investigated. H_2 evolution in an aqueous methanol solution and O_2 evolution in an aqueous silver nitrate solution were conducted in order to test the evolution ability of the catalysts. The photocatalytic activities of nitrides, oxynitrides, and oxysulfides are summarized in table 1. Tantalum oxynitrides containing alkaline earth metals or La evolved only H_2 , whereas others evolved both H_2 and O_2 . Based on the results, the conduction and valence bands of TaON, Ta_2N_5 , and oxynitrides containing Nb or Ti are likely to be located at possible levels suitable for the evolution of H_2 and O_2 . In

every case, H_2 or O_2 evolution was observed under irradiation at wavelengths shorter than the absorption edge, indicating that H_2 or O_2 evolution occurred via band gap excitation. In particular, TaON exhibited promising photocatalytic activity for O_2 evolution. In this case, the quantum efficiency was calculated to be 34 % using photons in the wavelength region of 420 to 500 nm. This is the highest value among the visible-light photocatalysts tested to date. On the other hand, the photocatalytic activities of these (oxy)nitrides for H_2 evolution were low in every case, with quantum efficiencies on the order of 0.1 %. The fact that efficient O_2 evolution was observed is indicative of the unobstructed migration of electron-hole pairs to the surface of the catalyst. The low activity for H_2 evolution may be due to the presence of surface states trapping photo-generated electrons, which is favorable for reducing Ag^+ ions but unfavorable for H^+ reduction. Therefore, the rate-determining step for H_2 evolution is considered to be electron transfer to the H^+ ions on the surface of the catalyst. It may be possible to enhance the rate of H_2 evolution from aqueous methanol solution by assisting the electron transfer from the catalysts to the loaded Pt particles or reactants.

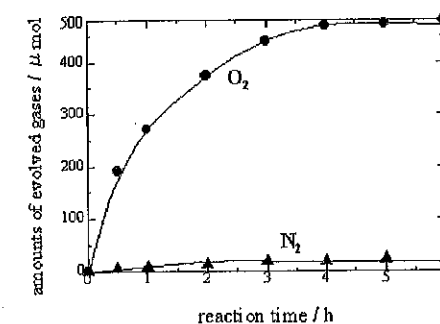


Figure 3. O_2 and N_2 evolution from Ta_2N_5 in aqueous AgNO_3 solution in the presence of La_2O_3 by visible light irradiation.

With respect to the stability of the catalysts against photocorrosion, promising results were obtained. Typical time courses of O_2 evolution are shown in figure 3. When O_2 evolution was performed without the addition of La_2O_3 powder, the activity of O_2 evolution was quite low while N_2 evolution exceeded O_2 . However, the activity of O_2 evolution was remarkably enhanced and N_2 evolution was suppressed by the addition of La_2O_3 powder to the reaction solution. In the latter case, the pH of the reaction solution was kept at about 8.5. N_2 evolution is attributed to the anodic-dissolution of the catalyst

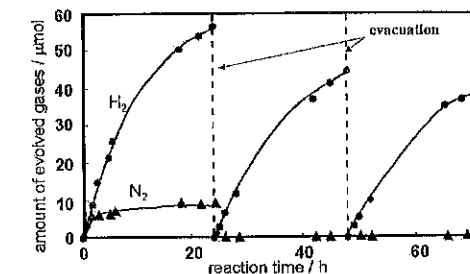
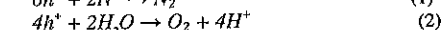


Figure 4. H_2 and N_2 evolution from Pt-loaded Ta_2N_5 catalyst in aqueous methanol solution by visible light irradiation.

according to reaction (1). The oxidation of N^{3+} via valence band holes competes with the oxidation of water (2), and the prevailing reaction is controllable by setting the pH of the reaction solution appropriately.



This phenomenon is also observed for other nitrides, oxynitrides, and oxysulfides. Moreover, no other nitrogen-containing products such as NO , and NO_2 were detected, after O_2 evolution, when Ag_2SO_4 was used instead of AgNO_3 . Therefore, it is concluded that nitrides, oxynitrides, oxysulfides are stable materials with respect to photo-anodic dissolution in alkaline solutions.

In the case of H_2 evolution, the amount of N_2 evolution was also negligible, indicating the stability of the catalyst. Figure 4 shows the time course of H_2 evolution from Ta_2N_5 catalyst in aqueous methanol solution, the sacrificial electron donor. A small amount of N_2 evolved at the beginning of the reaction while the rate of N_2 evolution soon decreased. Accumulated gases in the reaction system were evacuated after 24 hours of photoirradiation, and N_2 evolution was unobserved after the second run.

H_2 evolution of oxysulfide was tested with $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ catalyst under visible light irradiation (figure 5) where aqueous $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ solution was employed as the sacrificial electron donors. The pH of the aqueous $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ H_2 evolution was 13.0. In the initial stage of the reaction (~ 3 h), the H_2PtCl_6 added is reduced to Pt^0 as an H_2 evolution promoter on the $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ surface. After the introduction period, H_2 evolves steadily, indicating that excited electrons in the oxysulfide can reduce H^+ to H_2 . The quantum efficiency for H_2 evolution at a steady state was 0.1 %. In addition, it was proved that $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ evolved O_2 from aqueous AgNO_3 solution similarly with the cases of (oxy)nitride photocatalysts. These results indicate that oxysulfides also function as a

stable photocatalysts for the reduction of H^+ to H_2 under visible-light irradiation.

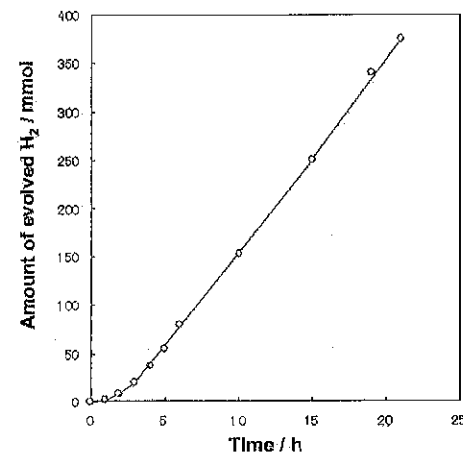


Figure 5. H_2 evolution from Pt-loaded $Sm_2Ti_2S_7O_{19}$ catalyst in aqueous $Na_2S-Na_2SO_3$ solution under visible light irradiation.

Conclusions

The nitrides, oxynitrides, and oxysulfides consisting of d^0 -transition metal cations were turned out the active photocatalysts with reasonable visible-light absorption. Some of the catalysts were demonstrated to have suitable band structures to evolve H_2 and/or O_2 . TaON catalyst exhibited remarkable activity for O_2 evolution, with 34 % quantum efficiency. However, the photocatalytic activities of these nitride, oxynitrides and oxysulfide for H_2 evolution were low in every case, which remains an area for improvement. Another important result is that the photodegradation of the catalyst was prevented in an alkaline solution, which differs distinctively from previously examined photocatalysts with narrow band gaps such as CdS^{10} and $CdSe^{17}$. In summary, some nitrides, oxynitrides and oxysulfides were demonstrated to be candidates as photocatalysts for water splitting under visible light irradiation.

Acknowledgements

Funding for these researches was provided by Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) program of the Japan Science and Technology (JST).

References

1. K. Domen; S. Naito; T. Onishi; K. Tamaru; M. Soma *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3657.; A. Kudo; K. Domen;

- A. Tanaka; K. Maruya; A. Aika; T. Onishi *J. Catal.* **1988**, *111*, 67.; T. Takata; Y. Furumi; K. Shinohara; A. Tanaka; M. Hara; J.N. Kondo; K. Domen *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1063.
2. K. Sayama; H. Arakawa *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 531.
3. K. Domen; S. Naito; M. Soma; K. Tamaru *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 543.
4. A. Kudo; H. Kato *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 373.
5. H. Kato; A. Kudo *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 487.
6. Y. Inoue; T. Kubokawa; K. Sato *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4059.
7. Y. Inoue; Y. Asai; K. Sato *J. Phys. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *90*, 1970.
8. J. Sato; N. Saito; H. Nishiyama; Y. Inoue *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 6061.
9. W. Eibs; J. Desilvestro; E. Borgarello; M. Grätzel *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1970.
10. J.R. Darwent; A. Mills *J. Phys. Soc., Faraday Trans.* **1982**, *278*, 359.
11. D.E. Scaife *Solar Energy* **1980**, *25*, 41.
12. R. Asahi; T. Morikawa; T. Ohwaki; K. Aoki; Y. Taga *Science* **2001**, *293*, 269.
13. G. Brauer; J. Weidlein; J. Strahle *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *348*, 298.
14. A. Kasahara; K. Nukumizu; G. Hitoki; T. Takata; J.N. Kondo; M. Hara; H. Kobayashi; K. Domen *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 6750.; A. Kasahara; K. Nukumizu; T. Takata; J.N. Kondo; M. Hara; H. Kobayashi; K. Domen *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 791.; G. Hitoki; T. Takata; J. N. Kondo; M. Hara; H. Kobayashi; and K. Domen *Chem. Commun.* **2002**, 1698.; G. Hitoki; A. Ishikawa; T. Takata; J. N. Kondo; M. Hara; and K. Domen *Chem. Lett.* **2002**, *7*, 736.
15. A. Ishikawa; T. Takata; J.N. Kondo; M. Hara; H. Kobayashi; K. Domen *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13547.
16. C.M. Fang; E. Orhan; G.A. de Wijs; H.T. Hintzen; R.A. de Groot; R. Marchand; J.-Y. Saillard; G. de With *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1248.
17. A.B. Ellis; S.W. Kaiser; J.M. Bolts; M.S. Wrighton *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2839.



Aditivo de ZSM-5 para Maximizar Propeno e GLP em craqueamento catalítico: a experiência Petrobras/FCC SA

Alexandre Figueiredo¹, Jose Marcos Ferreira², Jairo Silva², Lam Yiu Lau^{* 1}, Marlon B. B. de Almeida¹, Ricardo Pimenta¹, Oscar Chamberlain¹, Sonja Cabral Menezes¹

¹ CENPES/Petrobras, ² FCC S.A., * endereço para contato : PETROBRAS/CENPES/TFCC, Cidade Universitária, Quadra 7, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, R.J., 21949-900, Brasil. E-mail: yl2@cenpes.petrobras.com.br.

Resumo-Abstract

A maximização dos produtos leves com diminuição da produção de gasolina é estratégica e economicamente atrativa para o Brasil. O presente trabalho retratou os esforços conjuntos da Petrobras e FCC SA no desenvolvimento de catalisadores e aditivos contendo ZSM-5 para atender este desafio. O problema foi tratado na sua íntegra, desde da síntese da ZSM-5 baseada em uma rota própria mais econômica e com menor impacto ambiental; realização dos testes industriais; partida do processo de fabricação dos cristais; domínio da estabilização da zeólita, otimização da formulação e a rota de incorporação. Os conceitos-chaves e resultados de aplicações industriais foram destacados.

The maximization of LPG and light olefins through fluid catalytic cracking is both strategic and economically important for Brazil. This paper summarized the joint efforts of Petrobras and FCC SA to produce catalytic systems containing ZSM-5 zeolite to attain this goal. These include developing its own economical synthesis route, plant trials and implementation of industrial production of the crystals, optimization of the zeolite stabilization, the catalyst/additives formulation and the production routes. The key concepts and the results of some industrial application are highlighted.

Introdução

O processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) é uma fonte importante de hidrocarbonetos leves tais como gás liquefeito de petróleo (GLP) e olefinas leves de alto valor agregado como o propeno e isobuteno, entre outros. O propeno, matéria-prima básica para processos petroquímicos, vem apresentando uma crescente demanda no mercado. No cenário brasileiro a maximização destes produtos é especialmente atrativa tendo em vista que o Brasil é importador de GLP para o suprimento do mercado interno, enquanto existem excedentes de gasolina que são exportados. Assim, é desejável obter através do processo de FCC o aumento do rendimento desses produtos de forma econômica e com o menor impacto ao meio ambiente. Neste contexto, o uso de catalisadores ou aditivos contendo zeólitas especiais tais como ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil) tem sido praticado com grande sucesso⁽¹⁻⁴⁾. Entretanto, existem dois problemas recorrentes nesta aplicação: o alto custo da zeólita e a diluição do material ativo na unidade de FCC, acarretando queda na conversão, devido à dificuldade na conversão de hidrocarbonetos com alto peso molecular.

Nesse trabalho mostramos os passos do desenvolvimento em conjunto Petrobras/FCC SA para obter um sistema catalítico mais eficaz objetivando a maximização de propeno e GLP.

Fabricação de cristais de ZSM-5 pela rota Brasileira

O desafio dessa etapa é a obtenção de um processo econômico para a produção de zeólita com uma qualidade adequada. Com base nas rotas já desenvolvidas no CENPES^(5,6), estudos de otimizações e aumento de escala foram realizados. Como consequência, implantou-se uma rota com o custo do cristal significativamente reduzido e com menor dano ao meio ambiente. A tecnologia conhecida também facilita a melhoria contínua da qualidade do componente principal.

Nas figuras I e II, o desempenho do cristal preparado durante um teste de produção na escala industrial (OA) foi comparado a uma zeólita comercial importada (Zcom), usando como base a formulação do catalisador empregada na refinaria REDUC. Mais de um método de estabilização de ZSM-5 foi utilizado (A1 e A2).

Observou-se que o produto nacional gerou maior teor de GLP e propeno em ambos os métodos de estabilização.

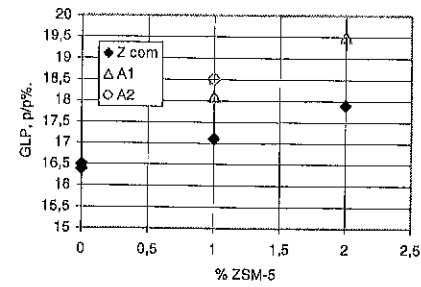


Figura I. Rendimento em peso de GLP em função do teor de ZSM-5, conv. 70%, no teste de microatividade, formulação REDUC.

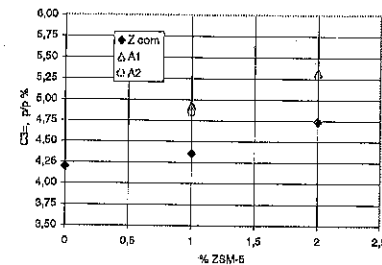


Figura II. Rendimento em peso de propeno em função do teor de ZSM-5, conv. 70% em teste de microatividade.

As figuras IIIa e IIIb comparam a morfologia dos cristais nesse teste (OA) com o produto comercial de referência (Zcom). Pode-se notar nitidamente que os cristais de OA são muito menores do que os de Zcom. Essa morfologia resultou em uma maior área externa para reação com a carga e possivelmente contribuiu para um desempenho superior. A figura IIIc mostra a zeólita atualmente fabricada com a rota de menor custo e com a similar ao OA.

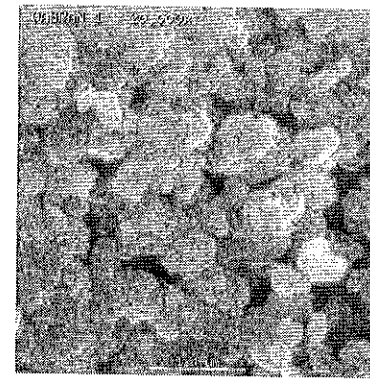


Figura IIIa. Foto da zeólita OA produzida em escala, industrial



Figura IIIb. Foto de uma zeólita comercial (Zcom).

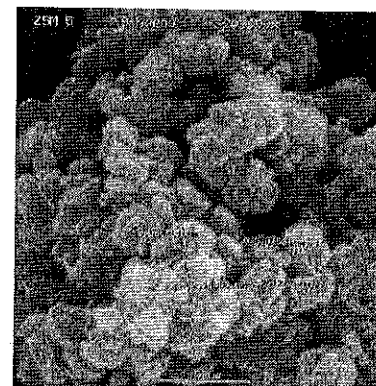


Figura IIIc. Produto de fabricação atual mais econômica.

Otimização do desempenho da zeólita em aditivos ou catalisadores

Para aplicação em FCC, a zeólita de ZSM-5 é modificada por reagentes como fosfato para a retenção de um maior número de sítios ativos na unidade¹¹.

Entretanto, estudos sobre a estabilização da zeólita pura indicam que um excesso de fósforo causa bloqueio dos sítios. Assim, um ótimo teor de fósforo deve ser determinado, em função do tipo de zeólita utilizada, como mostra a figura IV.

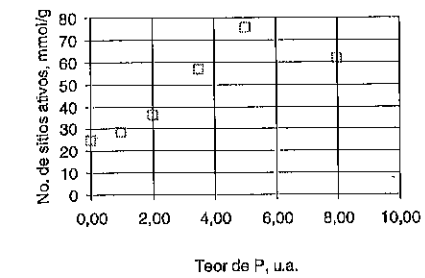


Figura IV. Número de sítios ativos após a desativação por vapor em função do teor de P.

Por outro lado, as zeólitas estabilizadas bem como as espécies presentes foram caracterizadas através de várias técnicas avançadas como medida de acidez, difração de raios-X a alta temperatura (DRX), espectroscopia de fotoelectrons de raios-X (XPS), e ressonância magnética nuclear (RMN).

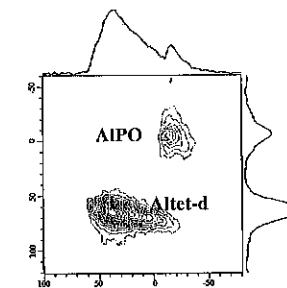


Figura V. ²⁷Al QMAS espectra (9,4 T) de uma zeólita ZSM-5 estabilizada por fósforo após calcinação com vapor, a 800 °C, 5 h.

Os resultados de DRX e XPS estão sendo publicados nesse congresso, com foco sobre a técnica, em artigos separados.

Como ilustração aqui, a técnica de ressonância magnética nuclear, RMN, revela que, na presença de fósforo, a clássica alumina fora de rede cristalina é desprezível em quantidade. Em seu lugar, um alumínio na coordenação tetraédrica distorcida (Altet-d) e aluminofosfato (AlPO) são formados (figura V)¹¹.

Além disso, para aplicar industrialmente, a zeólita ZSM-5 é incorporada na forma de micro-esferas junto com outros componentes, como a matriz e outras zeólitas. Estes também atraem as espécies de fósforo, deixando a zeólita ZSM-5 com menor teor de fósforo do que o nominal (total da formulação). A figura VI ilustra esquematicamente a competição por fósforo entre os componentes de um catalisador. Assim, rotas de preparo que melhor estabilizam os centros ativos da zeólita, são obtidas através de:

- otimizações nas formulações,
- conhecimento da interação entre os componentes.

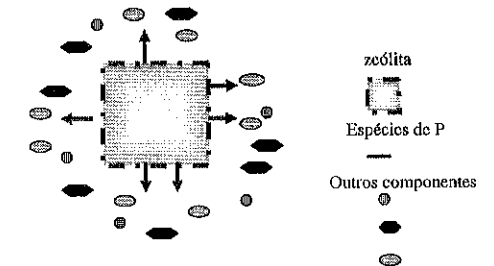


Figura VI. A competição entre os componentes do aditivo ou catalisador por espécies de P.

A figura VII mostra que a matriz ativa, apesar de aumentar a atividade do catalisador, pode prejudicar a olefinicidade, quando presente em excesso¹².

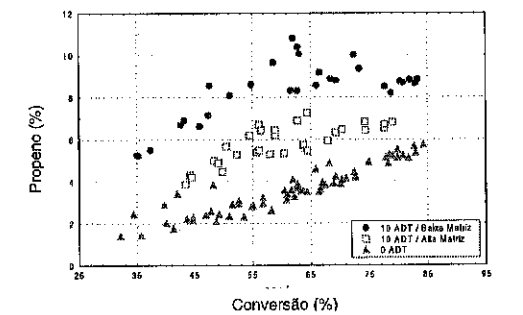


Figura VII. Influência do teor de matriz no desempenho do aditivo contendo 10% ZSM-5 (10 ADT).

Uso de ZSM-5 em aditivos ou nos catalisadores de FCC.

A fim de minimizar a competição pelo fósforo quando da incorporação na partícula de catalisador, foi desenvolvido um aditivo com base em resultados de planta piloto da Akzo-Nobel. O aditivo contém principalmente zeólita ZSM-5 e ligante, assim facilitando o controle da competição. Na aplicação, o aditivo é acrescentado nos catalisadores em mistura física.

Após a otimização da formulação do aditivo, a primeira produção industrial foi realizada em 2001, utilizando-se uma zeólita importada.

A figura VIII mostra os resultados de teste de microatividade (MAT). O aditivo (nome comercial K2000), foi misturado a um catalisador de FCC como base e comparado com catalisadores com mesmo teor de ZSM-5 incorporado na mesma partícula. O teste indica claramente a maior eficiência do aditivo.

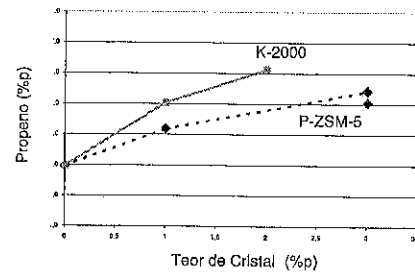


Figura VIII. Comparação de rendimento em propeno na aplicação de ZSM-5 incorporado em partículas de FCC vs. em aditivos (K-2000).

Essa experiência em laboratório foi confirmada pela prática na unidade comercial. Para nivelar os efeitos de cargas e de outras condições operacionais das unidades, os desempenhos dos catalisadores de equilíbrio foram comparados pelas análises de MAT. As figuras IX e X mostram que os rendimentos de GLP e propeno sinalizam uma maior efetividade da ZSM-5 sob a forma de aditivo (K2000, caso RPBC) comparado ao cristal incorporado (P-ZSM, caso REPLAN).

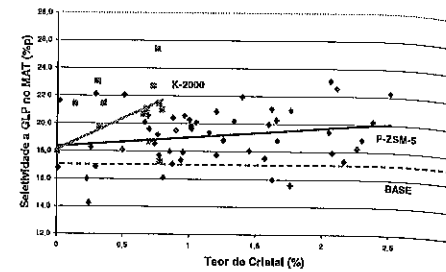


Figura IX. Rendimento em peso de GLP com catalisadores de equilíbrio no teste de microatividade.

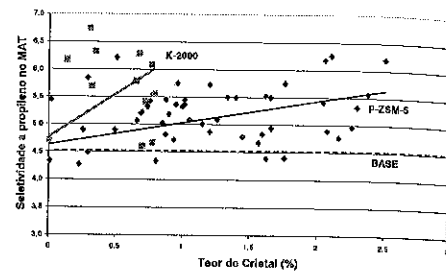


Figura X. Rendimento em peso de propeno com catalisadores de equilíbrio no teste de microatividade.

Comentários finais

Um resumo da evolução do ZSM-5 na Petrobras/ FCC SA está apresentado no quadro 1. Há cerca de três anos a FCC SA iniciou a produção de catalisadores com zeólita ZSM-5 ativada importada. Paralelamente, o CENPES adaptou rotas de síntese e ativação já desenvolvidas para um teste de produção na planta industrial de catalisador. O teste foi um sucesso e partiu-se para investimentos para produção e ativação da zeólita ZSM-5 na FCC SA e otimização da rota de síntese. A produção de zeólita com receita otimizada iniciou-se em Maio de 2002.

Apesar dos bons resultados comerciais com ZSM-5 incorporado, estudos mostraram que o uso do aditivo era mais eficiente. Em Outubro de 2001 a FCC SA produziu o aditivo K-2000. Seu desempenho foi comprovado na aplicação comercial. A rota de produção do aditivo tem sido otimizada e as melhorias implantadas pela FCC SA. O aditivo com zeólita nacional teve sua produção iniciada em setembro de 2002. Atualmente a PETROBRAS já está usando aditivos em mais cinco unidades de FCC industriais.

	Objetivo: Produto para refinação	Objetivo: Desenvolvimento Próprio
ago/99	Importação de ZSM-5 ativada	
set/99	Produção de catalisadores com ZSM-5 ativada	
2000/2001		Otimização de rota de síntese
fev/00 a jun/00		Teste industrial de síntese e ativação
set/01	Importação de ZSM para aditivo	
out/01	Produção do aditivo K2000	
2001/2002	Otimização do aditivo	Investimentos para a produção e ativação de ZSM-5
abr/02		Partida de produção de ZSM-5
set/02		Produção de K2000 e ZSM-5 nacional

Quadro 1. Evolução do aditivo de ZSM-5 na Petrobras/FCC SA.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Leonardo Nogueira pela colaboração na fase inicial do trabalho bem como ao seu incentivo ao longo de todo o trabalho.

Referências Bibliográficas

1. R.A. Warr, G.L. Wooley e D.A. Tryjankowski, "Maximizing Refinery propylene Production using ZSM-5 Technology", *Hart's Fuel Technology Management* 1998, 8, 41.
2. T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, "History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil", *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35, 245.
3. C.W. Kuehler, Proceedings on "Symposium on Advances in FCC Conversion Catalysts, 211 National meetings, ACS", New Orleans, 1996.
4. A. K. Krishna, C.R. Hsieh, A. R. English, T.A. Pecoraro e C.W. Kuehler, "Additives improves FCC process", *Hydrocarbon Processing* 1991, Nov., 59.
5. Y.L. Lam, L. Nogueira e S.C. Fernandez, PI 8606367.
6. Y. L. Lam, PI 8506248.
7. S.M.C. Menezes e col., "Solid-State NMR as a Tool to Understand Phosphate Interaction with ZSM-5 Zeolites during Steaming", Poster SP 77, 2nd Alpine Conference on Solid-State NMR, Chamonix Monte Blanc, França, Set., 2001.
8. M.B.B. Almeida, Y.L. Lam e R.D.M. Pimenta "ZSM-5: Ativação, Aplicação e Resultados Industriais", apresentado no 4º Simpósio de

Application of Electrocatalysis to Low Temperature Fuel Cells

Claude LAMY

UMR n°6503, CNRS - University of Poitiers, Laboratory of Electrocatalysis, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France. E-mail : claude.lamy@univ-poitiers.fr

Resumo-Abstract

The basic principles of the different kinds of fuel cells are first presented, among them low temperature fuel cells (working between ambient temperature and 80-100°C) need improved catalysts to reach the performance levels sufficient for practical applications, particularly for the electric vehicle and for portable electronic devices. This is the case of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) and Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC) for which the kinetics of the electrochemical reactions involved (oxidation of reformat hydrogen containing some traces of carbon monoxide, oxidation of alcohols, reduction of oxygen) is rather slow. Basic understanding of electrocatalysis is then examined, allowing increasing the reaction rate by combination of activation by both the applied electrode potential, and the nature and structure of the electrode material, which plays a catalytic role for the electrochemical reactions. Finally the most common Pt-based electrocatalysts for the electrode reactions occurring in low temperature fuel cells are discussed, and some applications to practical power sources (for the electric vehicle and for portable electronic devices) are given.

Introduction

Discovered in England in 1839 by Sir William Grove (1) (2), the fuel cell is an electrochemical device which transforms directly the heat of combustion of a fuel (hydrogen, natural gas, methanol, ethanol, hydrocarbons, ...) into electricity. The fuel is oxidized electrochemically at the anode, without producing any pollutants (only water and/or carbon dioxide are rejected in the atmosphere), whereas the oxidant (oxygen from the air) is reduced at the cathode. This process does not follow the Carnot's theorem, so that higher energy efficiencies are expected : 40 to 50 % in electrical energy, 80 to 85 % in total energy (electricity + heat production).

There is now a great interest in developing different kinds of fuel cells with several applications (besides the first industrial application in space programs) : stationary power plants, power sources and auxiliary power units for the electrical vehicle (bus, truck and individual car), and also for portable electronic devices (cell phones, computers, cam recorders, ...). For the latter applications low temperature fuel cells are more convenient, particularly the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), which can operate with hydrogen as the fuel from ambient temperature to 70-80°C and the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) which needs higher

temperatures (up to 120-150°C) to electro-oxidize directly methanol. In both cases, because of the relatively low working temperature, the kinetics of the electrochemical reactions involved is rather slow. This requires the development of new catalysts, called electrocatalysts because they activate electrochemical reactions, in order to increase the rate of fuel oxidation and oxygen reduction. This is the field of electro-catalysis, i.e. the heterogeneous catalysis of electro-chemical reactions by the electrode material (3) (4) (5).

In this lecture, after recalling the working principles and the different kinds of fuel cells, the basic principles of electrocatalysis will be presented. Furthermore some electrocatalysts for the oxidation of the fuel (hydrogen, carbon monoxide present in reformat hydrogen, alcohols such as methanol and ethanol), and for the reduction of oxygen, will be discussed. Finally some examples of currently developed fuel cells will be given.

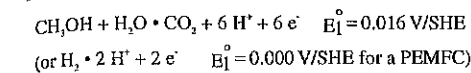
Principles and different kind of fuel cells

a) Working principles of a fuel cell (6) (7)

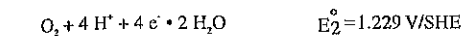
The principles of the fuel cell will be illustrated with a Direct Methanol Fuel Cell taken as a typical example

(Fig.1). The electrochemical cell consists in 2 electrodes, an anode and a cathode, which are electronic conductors, separated by an electrolyte (e.g. a Proton Exchange Membrane in a PEMFC or in a DMFC), which is an ionic conductor (thanks to migration and diffusion of protons).

At the anode (negative pole of the cell) the electro-oxidation of methanol (or hydrogen in the case of a PEMFC) takes place as follows :



whereas the cathode (positive pole) undergoes the electro-reduction of oxygen, i.e.:



where E_i^0 are the electrode potentials versus the Standard Hydrogen (reference) Electrode (SHE).

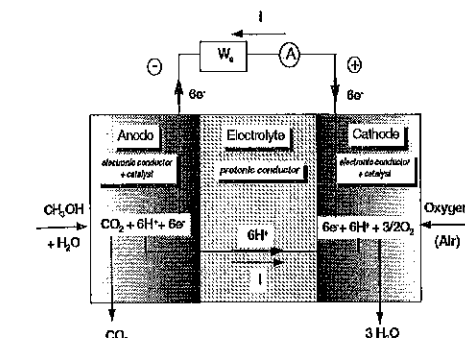
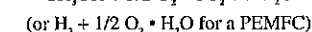
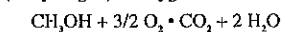


Figure 1. Principle of a Direct Methanol Fuel Cell.

This corresponds to the overall combustion reaction of methanol (or hydrogen) in oxygen:



with the thermodynamic data, under standard conditions :

$$\Delta G^0 = -702 \text{ kJ mole}^{-1}; \Delta H^0 = -726 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$(\Delta G^0 = -237 \text{ kJ mole}^{-1}; \Delta H^0 = -286 \text{ kJ mole}^{-1} \text{ for } \text{H}_2)$$

This gives a standard electromotive force (emf) at equilibrium :

$$E_{\text{eq}}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{702 \times 10^3}{6 \times 96485} = E_2^0 - E_1^0 = 1.21 \text{ V}$$

with $F = 96485 \text{ C}$ the Faraday constant and $n = 6$ the number of electrons exchanged per molecule.

The protons produced at the anode crossover the membrane, ensuring the electrical conduction inside the electrolyte, whereas the electrons liberated at the anode reach the cathode (where they reduce oxygen) through the external circuit producing an electrical energy,

$$W_e = n F E_{\text{eq}}^0 = -\Delta G^0, \text{ with a mass energy density}$$

$$W = -\Delta G^0 / (3600 M) = 6.09 \text{ kWh kg}^{-1}, \text{ where } M = 0.032$$

kg is the molecular weight of methanol.

The energy efficiency, under reversible standard conditions, is defined as the ratio between the electrical energy ($-\Delta G^0$) and the heat of combustion ($-\Delta H^0$) at constant pressure, i.e. :

$$e_{\text{eq}}^{\text{rev}} = \frac{W_e}{(-\Delta H^0)} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{T \Delta S^0}{\Delta H^0} = \frac{702}{726} = 0.97$$

This theoretical efficiency is much greater than that of a thermal combustion engine, producing the reversible work, W_r , which follows the Carnot's theorem :

$$e_{\text{therm}}^{\text{rev}} = \frac{W_r}{(-\Delta H^0)} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0.43$$

for e.g. $T_1 = 350^\circ\text{C}$ and $T_2 = 80^\circ\text{C}$.

However under working conditions, with a current density j , the cell voltage $E(j)$ decreases greatly as the result of 3 limiting factors : the overvoltages η_a and η_c at both electrodes due to a rather low reaction rate of the electrochemical processes (η is defined as the difference between the working electrode potential E and the equilibrium potential E_e), the ohmic drop $R_c j$ in the electrolyte and interface resistance R_i , and mass transfer limitations for reactants and products (Fig.2).

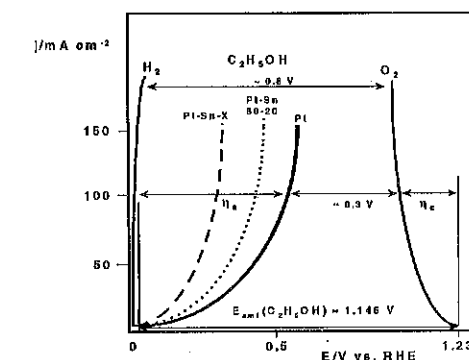


Figure 2. Comparative current density vs. potential curves for hydrogen and ethanol oxidation at different Pt-based catalytic anodes, and oxygen reduction at a Pt cathode.

The cell voltage can thus be expressed as follows :

$$E(j) = E_2(j) - E_1(j) = E_{\text{eq}}^0 - (\eta_a + \eta_c) + R_c j$$

where the overvoltages η_a (anodic reaction, i.e. oxidation of the fuel) and η_c (cathodic reaction, i.e. reduction of the oxidant) take into account both the low kinetics of the

electrochemical reactions (activation polarization) and the limiting rate of mass transfer (concentration polarization).

For the PEMFC fed with pure hydrogen the working cell voltage is typically 0.7 V at 500 mA cm⁻², which leads to a voltage efficiency:

$$\epsilon_E = \frac{E(j)}{E_{eq}^0} = 1 - \frac{|\eta_a| + |\eta_c| + R_e |j|}{E_{eq}^0} = \frac{0.7}{1.23} = 0.57$$

since the equilibrium cell voltage of the hydrogen/oxygen fuel cell is:

$$E_{eq}^0 = E_2^0 - E_1^0 = 1.229 - 0.000 = 1.229 \text{ V}$$

The overall energy efficiency thus becomes:

$$\epsilon_{cell} = \frac{W_p}{(-\Delta H^0)} = \frac{n_{exp} F E(j)}{(-\Delta H^0)} = \frac{n_{exp} E(j)}{n_{th} E_{eq}^0} \frac{n_{th} F E_{eq}^0}{(-\Delta H^0)} = \epsilon_F \epsilon_E \epsilon_{eq}^{rev}$$

where the Faradaic efficiency $\epsilon_F = n_{exp}/n_a$ is the ratio between the number of electrons n_{exp} effectively exchanged in the overall reaction and the theoretical numbers of electrons n_a for complete oxidation of the fuel (to H₂O and CO₂). $\epsilon_F = 1$ for hydrogen oxidation but $\epsilon_F = 4/6 = 0.67$ for methanol oxidation stopping at the formic acid stage (4 electrons exchanged instead of 6 electrons for complete oxidation to CO₂).

As an example the overall energy efficiency of an H₂/O₂ fuel cell, working at 0.7 V at 500 mA cm⁻², is:

$$\epsilon_{cell}^{H_2/O_2} = 1 \times 0.57 \times 0.83 = 0.47 \text{ since } \epsilon_{eq}^{rev} = \frac{237}{286} = 0.83$$

whereas that of a DMFC working at 0.5 V under 400 mA cm⁻² (with complete oxidation to CO₂) would be:

$$\epsilon_{cell}^{CH_3OH/O_2} = 1 \times 0.41 \times 0.97 = 0.40 \text{ since } \epsilon_F = \frac{0.5}{1.21} = 0.41$$

which is similar to that of the best thermal engine (Diesel engine).

It appears that the only way to increase significantly the overall energy efficiency is to increase ϵ_F , i.e. to decrease the overvoltages η and the ohmic drop $R_e j$, since ϵ_{eq}^{rev} is given by the thermodynamics (one can increase it slightly by changing the pressure and temperature operating conditions) and $\epsilon_F \approx 1$, usually.

The decrease of η is directly related to the increase of the rate of the electrochemical reactions occurring at both electrodes. This is typically the field of electrocatalysis, where both the action of the electrode potential and of the catalytic electrode material will synergistically increase the reaction rate.

b) Different kinds of fuel cells

Before discussing in details the electrocatalysts for fuel oxidation and oxygen reduction, we will present the different kinds of fuel cells.

Hydrogen/oxygen (air) fuel cells are classified according to the type of electrolyte used and the working temperature:

- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) working between 700 and 1000°C with a solid oxide electrolyte such as Ytria Stabilized Zirconia (ZrO₂-8% Y₂O₃),

- Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) working at about 650°C with a mixture of molten carbonates (Li₂CO₃/K₂CO₃) as electrolyte,

both of them being high temperature fuel cells;

- Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) working at 180-200°C with a porous matrix of PTFE-bonded silicon carbide impregnated of phosphoric acid as electrolyte; this a medium temperature fuel cell which is now commercialized by ONSI in the USA for stationary applications;

- Alkaline Fuel Cell (AFC) working at 80°C with concentrated potassium hydroxide as electrolyte;

- Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) working at around 70°C with a polymer membrane, such as Nafion[®], as a solid protonic conductor.

Besides hydrogen as a fuel, methanol can be directly converted into electricity in a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), the great progress of which resulted from the use of a proton exchange membrane acting both as an electrolyte (instead of aqueous electrolytes previously used) and as a separator preventing the mixture of fuel and oxidant. DMFC can work at moderate temperatures (30 to 50°C) for portable applications, but now the tendency is to look for new membranes less permeable to methanol and working at higher temperatures (120 to 150°C) to increase the rate of methanol oxidation.

The 3 latter fuel cells (AFC, PEMFC, DMFC) are the low temperature fuel cells. In this lecture the discussion will be focused on these fuel cells, particularly the PEMFC and the DMFC, since the development of catalytic materials to activate the electrochemical reactions at low temperatures is more important. This concerns the electro-oxidation of the fuel (pure hydrogen, reformed hydrogen containing some traces of CO, which acts as a poisoning species for the anode catalyst, methanol and ethanol which have a relatively low reactivity at low temperatures) and the electro-reduction of the oxidant (oxygen) which is still the source of high energy losses (up to 30 - 40%) due to the low reactivity of oxygen at the best platinum-based electrocatalysts.

Electrocatalysts for low temperature fuel cells

a) Electrocatalysis and the rate of electrochemical reactions

For a given electrochemical reaction $A + n e^- \rightarrow B$, which involves the transfer of n electrons at the electrode/electrolyte interface, the equilibrium potential, called the electrode potential, is given by the Nernst law:

$$E_{eq}^{A/B} = E_0^{A/B} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A}{a_B}$$

where $E_0^{A/B}$ is the standard electrode potential, as measured versus the Standard Hydrogen Electrode (SHE), the potential of which is zero at 25°C by definition, and a_i the activity of reactant (i).

As soon as the electrode potential takes a value E^{an} different from the equilibrium potential $E_{eq}^{A/B}$, an electrical current of intensity I passes through the interface, whose magnitude depends on the deviation $\eta = E^{A/B} - E_{eq}^{A/B}$ from the equilibrium potential, η ,

which is called the overvoltage, is positive for an oxidation reaction (anodic reaction $B \rightarrow A + n e^-$) and negative for a reduction reaction (cathodic reaction $A + n e^- \rightarrow B$). The current intensity I is proportional to the rate of reaction v , i.e. $I = n F v$. For heterogeneous reaction v is proportional to the surface area A of the interface, so that the kinetics of electrochemical reactions is better defined by the intrinsic rate $v_i = v/A$ and the current density $j = I/A = n F v_i$.

Introducing the exponential behavior of the rate constant with the electrochemical activation energy, i.e.:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - \alpha n F E$$

which comprises 2 terms, the first one, ΔG_0^\ddagger , being the chemical energy of activation, and the second one, $\alpha n F E$, the electrical part of the activation energy, which is a fraction α ($0 \leq \alpha \leq 1$) of the total electrical energy coming from the applied electrode potential E (Fig.3), one obtains, in the absolute theory of reaction, for a first order electrochemical reaction (the rate of which is proportional to the reactant concentration C_i):

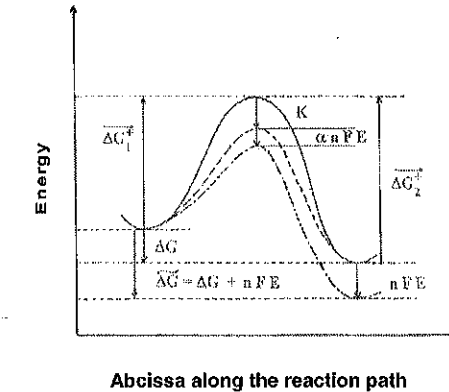


Figure 3. Activation barrier for an electrochemical reaction (K is the decrease in activation energy due to the electrode catalyst).

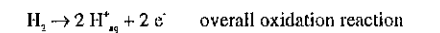
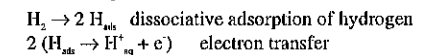
$$j = n F k(T, E) C_i = n F k_0 C_i e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\alpha n F E}{RT}}$$

This last equation contains the 2 essential activation terms met in electrocatalysis, i.e. an exponential function of the electrode potential E , and an exponential function of the chemical activation energy ΔG_0^\ddagger . By modifying the nature and structure of the electrode material, one may decrease ΔG_0^\ddagger by the quantity K (see Fig. 3), as the result of the catalytic properties of the electrode. This leads to an increase of the reaction rate j .

b) Electrocatalytic oxidation of hydrogen

The rate constant of the hydrogen oxidation reaction (HOR), as measured by the exchange current density j_0 (i.e. the current density at the equilibrium potential $E_{eq}^{A/B}$, where the anodic current is exactly compensated by the cathodic current, so that the overall current is zero) depends greatly on the electrode material (Fig.4).

These values can be correlated to the heat of adsorption of hydrogen on the catalytic metal since the oxidation mechanism, apart from diffusion and mass transport limitations, is controlled by an adsorption step in a 2 consecutive step mechanism:



where H^+ is a proton solvated by the electrolytic medium (usually an aqueous electrolyte). This leads to a volcano plot (Fig.4) with a maximum of activity for the transition noble metals (Pt, Pd, Rh).

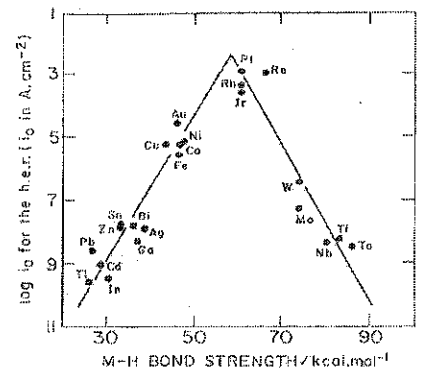


Figure 4. Exchange current density of the hydrogen reaction as a function of the metal-hydrogen bond energy (8).

c) Electrocatalysts for CO oxidation

When using hydrogen produced by steam reforming of methanol, natural gas or hydrocarbons, there is in the reformat gas some traces of carbon monoxide, which acts as a strong catalyst poison, decreasing greatly the performance of the fuel cell. Even with several stages of purification in the fuel processor (water gas shift reactions, followed by selective oxidation or methanation) the CO content cannot be reduced below 50 to 100 ppm, which is still too high for pure platinum catalysts.

Therefore many bi-metallic and tri-metallic catalysts were developed, which increase the reaction rate of CO electro-oxidation at low electrode potentials (close to the hydrogen potential). Among the bi-metallic catalysts, Pt/Ru, Pt/Sn and Pt/Mo give the best results (Fig.5).

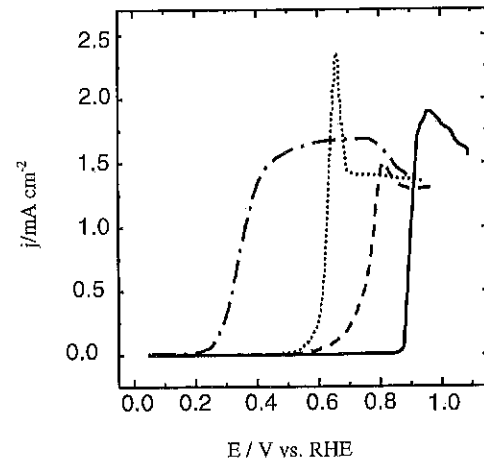


Figure 5. Electro-oxidation of CO on different Pt-based electrodes dispersed in polyaniline (PAni): (•••) bulk Pt; (---) PAni/Pt; (-·-·-) PAni/Pt-Ru; (—) PAni/Pt-Sn.

d) Oxidation of alcohols in a Direct Alcohol Fuel Cell

The electrocatalytic oxidation of an alcohol (methanol, ethanol, ...) in a Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC) will avoid the presence of an heavy and bulky reformer, which is particularly convenient for applications to transportation and portable electronics. But the reaction mechanism of alcohol oxidation is much more complicated, involving multi-electron transfer with many steps and reaction intermediates. As an example the complete oxidation of methanol to carbon dioxide:

$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$
involves the transfer of 6 electrons and the formation of many intermediate and reaction species, among them CO which blocks the active sites of platinum catalysts. As a result of such a complex reaction the oxidation

overvoltage η , is relatively high (0.3 to 0.5 V), so that more effective electrocatalysts are needed in order to increase the reaction rate and thus to decrease η . Therefore several bi-metallic and tri-metallic catalysts were developed, among them Pt/Ru based electrocatalysts lead to the best performance.

Pt/Ru electrocatalysts are currently used in DMFC stacks of a few W to a few kW. The atomic ratio between Pt and Ru, the particle size and the metal loading of carbon supported anodes play a key role in their electrocatalytic behavior. Commercial electrocatalysts (e.g. from E-Tek) consist of (1/1) Pt/Ru catalysts dispersed on an electron conducting substrate, e.g. carbon powder such as Vulcan XC72 (specific surface area of 200-250 m² g⁻¹). However fundamental studies realized in our Laboratory (9) showed that a (4/1) Pt/Ru ratio gives higher current densities (Fig.6).

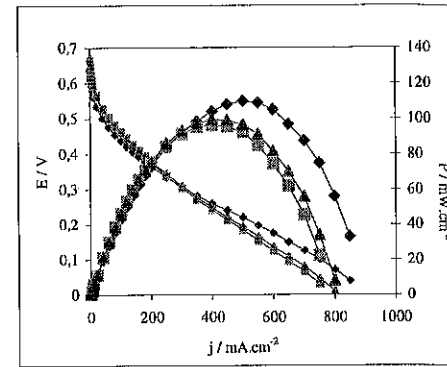
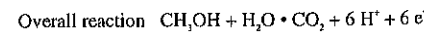
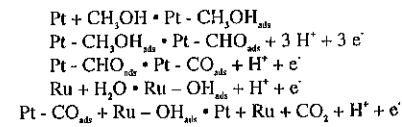


Figure 6. E(j) and P(j) curves at 110°C of a DMFC with different Pt/Ru atomic ratios in the anode catalyst (# 50/50; ▲ 70/30; ◆ 80/20).

This may be explained by the bifunctional theory of electrocatalysis developed by Motoo et al. (10), according to which Pt activates the dissociative chemisorption of methanol to CO, whereas Ru activates and dissociates water molecules leading to adsorbed hydroxyl species, OH. A surface oxidation reaction between adsorbed CO and adsorbed OH becomes the rate-determining step (rds). The reaction mechanism can be written as follows (11):

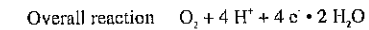
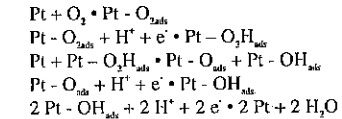


In this reaction mechanism 3 or 4 Pt sites are involved for methanol dissociation, whereas only 1 Ru site is concerned for water activation, so that the best Pt/Ru atomic ratio is comprised between (3/1) and (4/1).

Some Pt/Ru based tri-metallic electrocatalysts, such as Pt/Ru/Mo, give enhanced catalytic activity leading to a power density, in an elementary single DMFC, 2 times greater than Pt/Ru catalyst.

e) Electrocatalytic reduction of dioxygen (12)

The electrocatalytic reduction of oxygen is another multi-electron transfer reaction (4 electrons are involved) with several steps and intermediate species. A 4-electron mechanism, leading to water, is in competition with a 2-electron mechanism, giving hydrogen peroxide. The 4-electron mechanism on a Pt electrode can be written as follows:



This complex reduction reaction leads to a relatively high overvoltage - at least 0.3 V - thus decreasing the cell voltage of the fuel cell by the same quantity. Pt-X binary catalysts (with X = Cr, Ni, Fe, ...) give some improvements in the electrocatalytic properties compared to pure Pt dispersed on Vulcan XC72 (13).

In addition, in a Direct Alcohol Fuel Cell, the proton exchange membrane is not completely alcohol tight, so that some alcohol leakage to the cathodic compartment will lead to a mixed potential with the oxygen electrode. This mixed potential will decrease further the cell voltage by ca. 0.1 to 0.2 V. It turns out that new electrocatalysts insensitive to the presence of alcohols are needed for the DAFC.

Transition metal compounds, such as organic macrocycles, are known to be good electrocatalysts for oxygen reduction. Furthermore they are quite inactive for methanol oxidation. Different phthalocyanines and porphyrines of iron and cobalt were thus dispersed in an electron conducting polymer (polyaniline, polypyrrole) acting as a conducting matrix, either in the form of a tetrasulphonated counter anion, or linked to the monomer before its electro-polymerization. Among the different macrocyclic compounds investigated in our Laboratory, tetrasulphonated iron phthalocyanine (FeTsPc), incorporated in polypyrrole, has a catalytic activity close to that of pure platinum (Fig.7).

However the stability with time and/or temperature of these modified electrodes needs to be greatly improved for practical applications (except may-be for power

sources in portable electronics working at room temperature).

Besides, platinum based binary catalysts, such as Pt/Cr and Pt/Ni, are less sensitive to the presence of methanol than pure platinum, giving hope to develop better catalysts for oxygen reduction (14).

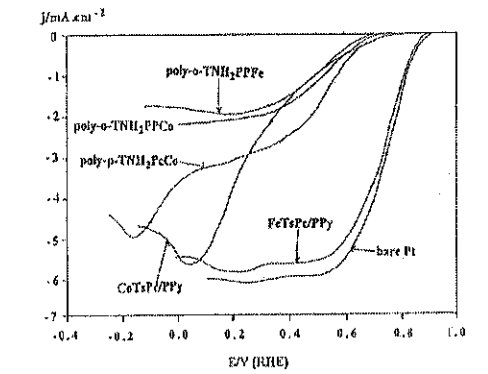


Figure 7: Activity of different electrodes containing macrocycles for the oxygen reduction reaction.

State-of-art of currently developed PEMFC

Finally some examples of recently developed low temperature fuel cells (PEMFC and DEFC) will be presented with applications to the electrical vehicle and portable electronics.

Conclusions

For low temperature fuel cells (PEMFC and DEFC) working between ambient temperature and 120°C, the rate of some electrochemical reactions (oxidation of reformat gas or of alcohols, reduction of oxygen) is not high enough to ensure the success of practical applications in terms of energy and/or power density, and of energy efficiency. Moreover the only available electrocatalyst for an H₂/O₂ PEMFC is platinum, the quantity of which must be thoroughly reduced below 1 g per kW because of the limited platinum production and world reserves. Therefore new electrocatalysts must be developed, principally Pt based bi- and tri-metallic catalysts, with control of the atomic composition, the particle size and the metal loading.

Direct Alcohol Fuel Cells, with methanol or ethanol, are particularly promising power sources for transportation and portable electronics. Although great progresses were made recently (power density of 200 mW cm² for methanol, and 50 mW cm² for ethanol, at

100-110°C, respectively), the level of performance is still insufficient. Thus the next research topics for practical applications are the following:

- the investigation of new anode electrocatalysts, by combination of several catalytic materials (including platinum), each of them being able to activate a given path of the reaction mechanism;
- the conception of new oxygen reduction catalysts, insensitive to the presence of alcohol crossing over the separating membrane and more active than platinum (decrease of the overvoltage by at least 0.1 to 0.2 V);
- the optimization of the electrode structure in terms of composition, particle size, metal loading, accessibility to the reactants, etc...;
- the development of new proton exchange membranes (in order to replace Nafion®) with improved stability at higher temperatures (up to 150°C) and reduced alcohol cross-over.

Acknowledgements

This work was supported by several research agencies (CNRS, French Fuel Cell Network, European Union, ...) to which we are greatly indebted.

References

1. W. R. Grove *Phil. Mag.* **1839**, *14*, 127.
2. W. R. Grove *Phil. Mag.* **1839**, *15*, 287.
3. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, **1972**, Vol. 2, p. 1141.
4. G. P. Sakellariopoulos in *Advances in Catalysis*, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Eds., Academic Press, New York, **1981**, p. 218.
5. A. J. Appleby in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, R. E. White, Eds., Plenum Press, New York, **1983**, Vol. 7, 173-239.
6. B. V. Tilak, R. S. Yeo, S. Srinivasan in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, Eds., Plenum Press, New York, **1981**, Vol. 3, 39-122.
7. C. Lamy, J.-M. Léger *J. Phys. IV* **1994**, C1-253.
8. S. Trasatti *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *39*, 163.
9. L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, C. Lamy *J. Appl. Electrochem.*, in press.
10. M. Watanabe, S. Motoo *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 267.
11. C. Lamy, J.-M. Léger, S. Srinivasan in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White, Eds., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **2001**, Vol. 34, 53-118.

12. M. R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, R. E. White, Eds., Plenum Press, New York, **1983**, Vol. 7, 301-398.
13. T. R. Ralph, M. P. Hogarth *Platinum Metals Rev.* **2002**, *46*, 3.
14. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy *Electrochim. Acta* **2003**, submitted.



Structure and Reactivity of Solid Catalysts – Quantum Chemical Approach

Joachim Sauer

Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Unter den Linden 6, D-10099 Berlin, GERMANY, js@chemie.hu-berlin.de

Resumo-Abstract

The methods used in quantum chemical studies of catalytic problems are described and studies on two different problems are reviewed: (1) acidic shape selective catalysis by zeolites and (2) structure and reactivity of supported vanadium oxide catalysts.

Introduction

Some of our work on acidic zeolites and studies on vanadium oxide catalysts are reviewed, while other projects such as transition metal ions as active sites in zeolites [1-3] and their role in NO decomposition [4,5] or the search for active species on sulfated zirconia surfaces and their role in hydrocarbon activation [6] cannot be mentioned.

Methods

A reliable quantum mechanical description of solid catalysts is still a challenge for quantum mechanical methods. Even when periodic boundary conditions are applied the pseudo-unit cells of these complex structures may contain several hundred atoms. Density functional theory (DFT) renders such calculations feasible, but they are still computationally very demanding and, for some specific applications, may not be accurate enough.

We attack this problem by a "divide and conquer" strategy and apply an integrated high-level/low-level method [7]. The system studied is divided in an active part, which includes the catalytically active site at which chemical bonds are broken or made, and the environment which imposes geometric constraints on the atoms of the active site and influences their electronic structure. The high-level method is applied to the active part, while the environment is treated by the low-level method. This strategy – also known as QM/MM and QM/QM hybrid

method – reduces the computational effort significantly and makes the problem tractable (QM – quantum mechanics, MM – molecular mechanics).

Figure 1 illustrates the hybrid approach for a hydrocarbon reaction in a zeolite catalyst. The DFT treatment is limited to the zeolite active site and the reacting hydrocarbon (shown on the right), while the periodic zeolite environment including the hydrocarbon-zeolite wall interactions is treated using the much faster molecular mechanics force field calculations (left, not the full periodic zeolite structure is shown, but for better viewing only the zeolite cavity surrounding the hydrocarbon). In this case the combined approach has two advantages compared to full DFT calculations. Not

Total system (periodic) = active part + environment (periodic)
 high level low level
 QM/MM DFT (HF) Interatomic potential function
 QM/QM MP2 DFT (plane wave)
 CCSD(T)

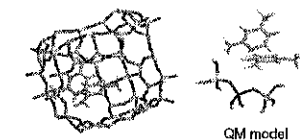


Figure 1. "Divide and Conquer" Strategy: Integrated high-level/low-level methods that use existing methods and computer codes [7].

only reduces the computational effort significantly (enabling us to treat much larger systems), it also yields more reliable adsorption energies. The reason is that functionals currently available for use in DFT calculations fail to properly describe van der Waals (dispersion) interactions which dominate binding of hydrocarbons to the zeolite wall, while force fields are known to do very well in this respect.

The integrated high-level/low-level method can also be used as a QM/QM hybrid approach with the aim to correct for deficiencies of DFT at the reaction site. Then the DFT description of the large periodic system can be combined with a more accurate quantum chemical ab initio method such as CCSD(T) or MP2.

Our implementation of the integrated high-level/low-level method is basically an optimizer for equilibrium and transition structures (minima and saddle points) with interfaces to existing codes for high-level and low-level calculations such as TURBOMOLE [8] and CPMD [9].

A full quantum mechanical description of periodic structures is computationally most efficient if the wavefunction is expanded in plane waves and not in Gaussian orbitals as in quantum mechanical calculations on molecules. This is a limitation because density functionals which include Fock-exchange and proved the most accurate in many chemical applications cannot be used and calculations beyond DFT are not possible. However, plane waves speed up the calculations and forces needed for structure optimisation and dynamic runs are very rapidly evaluated. We make use of the Car-Parrinello Molecular Dynamics Code (CPMD) [9] for zeolite simulations and of the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [10] for transition metal oxides.

Results and Discussion

Nanoporous solid acids, protonated water clusters and shape selective catalysis

Zeolites are nanoporous crystalline aluminosilicates with channels and cavities of molecular dimension. There is a large variety of framework structures with different pore sizes and shapes and also the chemical composition of the framework can vary not only by changes of the Si/Al ratio, but also by substitution of Si by P. The catalytically active site is created by charge compensating cations which can be either transition metal ions or protons. Due to the presence of protons zeolites become solid acids and their catalytic activity is related to the activation of substrates by protonation. While it is a well established fact that ammonia gets protonated in zeolites, for other probe molecules even as simple as water in spite of a large number of experimental and theoretical studies protonation in zeolites remained controversial. Therefore, the first neutron diffraction study of a water loaded

zeolite (H-SAPO-34 - a nanoporous aluminophosphate) raised great expectations. The proton positions localised pointed to the presence of protonated water dimers. This was apparently at variance with previous computational studies. However, Car-Parrinello molecular dynamics simulations for the same material as used in experiments showed that protonation of dimers is indeed a rare event (Figure 2), and neutral hydrogen bonded clusters are stable [11]. During the simulation a cluster of three water molecules was formed which finally became protonated and persisted as a stable protonated trimer [11]. This behavior is explained by the increasing proton affinity of water clusters with increasing cluster size and the apparent contradiction between computational and experimental findings was due to the limited knowledge about the number of water molecules per acidic proton in the diffraction experiment.

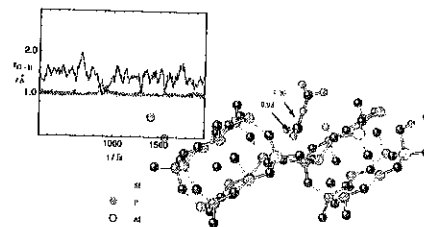


Figure 2. Molecular dynamics simulation of water molecules in H-SAPO-34. The diagram shows two O-H distances. Equal distances mean that a proton transfer has happened and a protonated dimer $(H_2O)_2H^+$ is formed. It is seen that these are rare events, i.e. the $(H_2O)_2H^+$ species is not stable [11].

Identification of protonated water dimers in zeolites was so difficult, because their vibrational spectrum was not known. In particular, experimental information for the characteristic asymmetric O-H-O stretch vibration was missing. Theoretical predictions are also difficult because the harmonic approximation usually made is not sufficient. Our prediction was based on ab initio (MP2) molecular dynamics (classical treatment of nuclear motions) and a 4-dimensional adiabatic quantum approach [12]. Very recently, a group at Freie Universität Berlin succeeded in recording the experimental spectrum using the free electron laser FELIX [13]. Based on the theoretical predictions, the three strong bands below 1600 cm^{-1} could be assigned to the asymmetric O-H-O stretch and the two O-H-O bending modes. We are currently examining how the spectrum changes when the protonated water dimer is in a zeolite cavity or within another inorganic crystal [14].

The detailed mechanisms by which solid acids catalyze hydrocarbon conversion reactions are still not completely known. The work of Olah and others demonstrated that

liquid super acids protonate hydrocarbons and stabilise carbenium ions, but it is still controversial if zeolites do the same [15]. We have used our hybrid QM/MM method and studied the bimolecular mechanism of the disproportionation of m-xylene into toluene and trimethylbenzene (TMB) [16]. The most important finding from our calculations is that benzenium type carbenium ions (see Figure 3) are local minima on the potential energy surface and, hence, possible intermediates in the reaction mechanism. Haw et al. [15] have produced NMR evidence for some carbenium ions and concluded that only species with proton affinities (PA) greater than about 874 kJ/mol live long enough in zeolites to be observed on the NMR time scale. The PA of the benzenium ion shown in Figure 3 is only 821 kJ/mol and it remains to be seen if this enough to observe it experimentally.

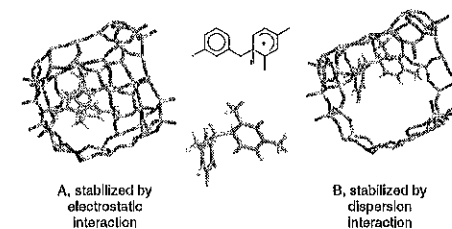


Figure 3. Benzenium type cation in the cage of zeolite FAU (faujasite). Two different stable positions are shown [16].

Both the ionic attraction between the negatively charged active AlO_4^- site on the zeolite framework and the positively charged benzenium ion and the van der Waals (dispersion) interaction with the zeolite wall contribute to the stabilisation of the benzenium-type intermediate in the zeolite cavity. While the electrostatic attraction dominates for position A close to the negatively charged active site, in structure B the benzenium ion fits tightly to the zeolite wall far from the active site where it maximises the vdW interaction.

The unique feature of zeolite catalysts is that they combine the activation of molecules with the confinement of the nano-sized pores and cavities. This has led to the concept of transition state shape selectivity. It states that some isomers may not be observed in the product stream, not because they are too bulky to leave the pores, but because the transition state through which they form at the active site may be too bulky to fit into the pore of a given zeolite. An experimental proof is difficult and therefore we have used our hybrid method to study a sterically demanding reaction, the disproportionation of m-xylene into trimethylbenzene and toluene [16]. No indication of transition state shape selectivity has been found and the

conclusion is reached that transition state shape selectivity is a seductive concept without real proof.

Supported vanadium oxide catalysts

Most industrially used oxide catalysts have the active transition metal oxide supported on another oxide such as SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , or ZrO_2 . One of the key questions in understanding heterogeneous catalysis is the role of the support. Is it an inert substance that provides a high surface area for the active oxide and improves the mechanical stability of the catalyst particle or does the support affect activity and selectivity in a more direct way? In a collaborative effort funded by DFG 17 research groups in different institutions in Berlin try to answer this question for vanadium oxide based catalysts (Sonderforschungsbereich 546 [17]). A large variety of model catalysts is prepared and characterised ranging from gas phase clusters and single crystal surfaces to deposited clusters and epitaxial layers. Their structure and reactivity will be compared with laboratory prepared supported catalysts. Quantum chemical studies are essential to bridge the gap between different types of aggregates such as gas phase clusters and supported oxide species. As a step towards understanding the relation between structure (type of aggregate/local coordination) and reactivity we design model systems for computational studies (Figure 4). These include the ideal (001) surface of V_2O_5 , single crystals [18], $(V_2O_5)_n$ gas phase clusters [19], and two different models for supported catalysts, epitaxial layers of V_2O_5 on Al_2O_3

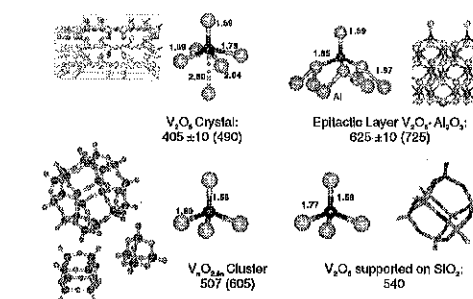


Figure 4. Structure and coordination of VO_2 in different aggregates: Gas phase clusters, single crystal surfaces and vanadium oxide on SiO_2 and Al_2O_3 supports. Given are also O dissociation energies in kJ/mol (B3LYP functional, in parenthesis: PW91).

(0001) surfaces terminated by vanadyl groups [20] and V-substituted silsesquioxane cages [21]. As a test reaction which is closely related to the oxidative function of the catalysts we compare energies for removing one vanadyl oxygen atom. A study of the catalytic conversion of methanol into formaldehyde revealed that it is this

oxygen atom which takes up the hydrogen atoms of methanol and is left as water molecule on the surface (Figure 5):

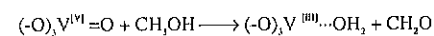


Figure 4 shows that in the gas phase clusters and in the supported forms the coordination of V is very different from that in the single crystal surface, even if V always has a double bond to O (vanadyl group) and is in the oxidation state +5. In the single crystal surface V is five-fold coordinated and has an additional weak coordination to the vanadyl oxygen atoms of the layer below. This turns out to be very important for the reactivity. In the gas phase the most stable V_2O_5 isomers are polyhedral cages. Vanadium is four-fold coordinated to oxygen atoms and one bond is again a vanadyl bond. On the surface of the supported systems the V coordination is the same, and only the next coordination sphere is different: 3 Si or 3 Al atoms instead of 3 V atoms in the gas phase clusters.

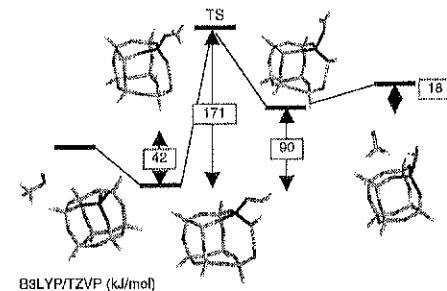


Figure 5. Reaction energy diagram for key steps of the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde on supported VO_x catalysts (yellow-Si, red-O, blue-V, grey-C, white-H) [21].

The energies for removing the vanadyl oxygen from the different materials show large differences. Oxygen can be most easily removed from the single crystal surface. The reason is the possibility of forming a bond with the vanadyl group of the layer below which distributes the two electrons left on the surface V atom when the vanadyl O atom is removed over the two V atoms in the top two layers (Figure 6). In the other materials, this relaxation is not possible and they all have larger O binding energies. A lower reactivity is sometimes needed to achieve high selectivity. V_2O_5 supported on SiO_2 shows a lower reactivity than V_2O_5 gas phase clusters because in the final state the d electrons cannot delocalise over neighbouring V sites (site isolation). In the supported materials neither structure relaxation (forming a new bond to a neighbouring oxygen atom) nor delocalisation is possible. The Al_2O_3 support

makes removal of vanadyl oxygens most difficult. This explains the observation that V_2O_5 particles supported on Al_2O_3 films easily cover with vanadyl groups.

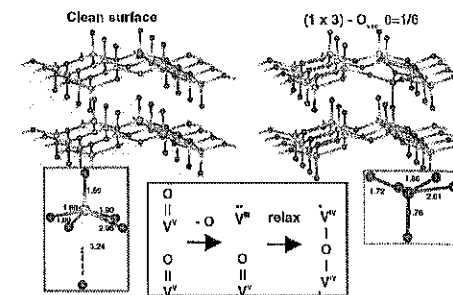


Figure 6. $V_2O_5(001)$ single crystal surface: Structure relaxation following removal of a vanadyl O atom from the surface [18].

Conclusions

Quantum chemical studies provide insight into elementary steps of catalytic reactions. The role of possible intermediates such as carbenium species can be investigated and concepts such as transition state shape selectivity can be elucidated by simulating the transition structures in different cavities directly. Quantum chemical studies also help to understand supported oxide catalysts. They bridge the materials gap by revealing reactivity differences between charged and neutral gas phase clusters, between gas phase clusters and supported clusters and between clusters and solid surfaces.

Acknowledgements

Thanks go to Dr. Louis Clark, Dr. Marek Sierka, Dr. Veronica Ganduglia-Pirovano, Dr. Jens Döbler and Dr. Alexander Hofmann.

This research has been supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 546, SPP 1155), by the Alexander von Humboldt-Foundation, by the Max-Planck-Gesellschaft and by the Fonds der Chemischen Industrie.

References

1. D. Nachtigallová; P. Nachtigall; M. Sierka; J. Sauer *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2019.
2. P. Nachtigall; D. Nachtigallová; J. Sauer *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1738.
3. J. Sauer; D. Nachtigallová; P. Nachtigall in *Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices. From Science to Application*, G. Centi; B. Wichterlová; A. T. Bell, Eds.; Nato Science Series, Sub-Series II; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**; Vol. 13, 221-234.

4. L. Rodriguez-Santiago; M. Sierka; V. Branchadell; M. Sodupe; J. Sauer *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1545.
5. K. Koszinowski; D. Schröder; H. Schwarz; M. C. Holthausen; J. Sauer *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5882.
6. F. Haase; J. Sauer *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13503.
7. M. Sierka; J. Sauer *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6983.
8. R. Ahlrichs; S. D. Elliott; U. Huniar *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102* (6), 795.
9. J. Hutter; A. Alavi; T. Deutsch; M. Bernasconi; S. Goedecker; D. Marx; M. Tuckerman; M. Parrinello *CPMD*, 3.4.1.; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung und IBM Research, Stuttgart, 1995-1999.
10. G. Kresse; J. Furthmüller *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
11. V. Termath; F. Haase; J. Sauer; J. Hutter; M. Parrinello *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8512.
12. M. V. Vener; O. Kühn; J. Sauer *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 240.
13. K. R. Asmis; N. L. Pivonka; G. Santambrogio; M. Brümmer; C. Kaposta; D. M. Neumark; L. Wöste *Science* **2003**, *299*, 1375.
14. M. V. Vener; J. Sauer **2003**.
15. J. F. Haw *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5431.
16. L. A. Clark; M. Sierka; J. Sauer *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2136.
17. Sonderforschungsbereich 546; <http://www.chemie.hu-berlin.de/sfb546>.
18. V. Ganduglia-Pirovano; J. Sauer **2003**.
19. S. F. Vyboishchikov; J. Sauer *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8588.
20. V. Brázdová; V. Ganduglia-Pirovano; J. Sauer *Phys. Rev. B* **2003**; in preparation.
21. J. Döbler; M. Pritzsch; J. Sauer **2003**.



Cation stability and the selective deNOx activity of ZSM5-based catalysts in the presence of water

Gustavo A. Fuentes*, Angel Martínez-Hernández, Sergio A. Gómez.

Area de Ingeniería Química, Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340 México, D.F., MEXICO.
E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

Resumo-Abstract

Selective reduction of NOx using zeolite-based catalysts has been hampered by their lack of resilience in the presence of H₂O. We present results using ZSM5 exchanged with different cations to exemplify the variability in the response of the resulting materials to the introduction of H₂O to the feed. There is a similar mechanistic pathway associated to the deactivation by H₂O of these catalysts that leads to significant cation redistribution in the zeolite. This redistribution is different in each case, however, as a result of particular cation-H₂O interactions, and it can be controlled somewhat by proper variations in the cation/Al ratio.

Introduction

The increasingly stringent air quality laws around the world have prompted the search for catalysts able to remove harmful compounds from exhaust gases, both from vehicles and stationary engines. Some solutions involve improving the existing technologies, such as three-way converters or NH₃-based deNOx processes, but there are areas requiring wholly new approaches. One of them concerns removing pollutants emitted by fuel-efficient internal combustion engines operating in an excess of oxygen, such as Diesel and lean-burn gasoline engines. The large industrial and academic effort in this area has focused primarily in the development of catalysts with high activity and selectivity towards NOx reduction. In the early 1990's it was reported that copper exchanged in ZSM5 zeolite had high activity for NOx decomposition; subsequently it was reported that upon the addition of a hydrocarbon Cu-ZSM5 catalyzed the reduction of NOx (1,2). However, it was also reported that this catalyst underwent irreversible deactivation under hydrothermal conditions (3,4), limiting its applicability. Since then, there has been a significant research effort to obtain stable zeolite-based catalysts.

A major drawback of most SCR-HC catalysts tested is their sensitivity towards H₂O and SO₂, leading to deactivation under practical conditions (GHSV > 120 000 h⁻¹). For example, the presence of H₂O in the reaction

stream has a complex effect upon Cu-ZSM-5 and the mechanism of deactivation is not yet fully understood. There are different explanations for deactivation in the literature. It has been suggested that deactivation by H₂O is coupled to dealumination of the zeolite framework (5-9). Other authors indicate that Cu-ZSM-5 deactivates by formation of inactive CuO species or because of changes in the redox properties of Cu²⁺ ions (4, 5, 8, 10-13). Some of the studies reported have made use of accelerated deactivation schemes, or of very high metal loadings in order to detect changes in the samples during characterization. However, that does not necessarily relate to the actual causes of deactivation during reaction below 773 K, i.e., under typical operating conditions of lean-burn engines, either gasoline- or Diesel-powered.

In this work we address the problems raised by the sensitivity to the presence of water of different cations exchanged into high Si/Al zeolites. To do that, we characterize the deactivation of Co- and Cu-ZSM-5 during SCR-HC under reaction conditions that limit the solid-state transformations in the material. We find that deactivation under those conditions involves significant changes in the distribution of cationic species in the zeolite. It is clear from our results that under conditions relevant to practical applications, the stability of the charge compensating cations is a key factor in determining the possible application of zeolites

exchanged with transition metals in the selective catalytic reduction of NOx.

Experimental

Catalyst preparation

A set of M²⁺-ZSM5 (M²⁺ = Cu²⁺, Co²⁺) catalysts was prepared by ion exchange of Na-ZSM5 (Pentasil Zeocat; Si/Al=24 and 37) using aqueous solutions (0.01-0.02 M) of the corresponding acetates (Baker). The M²⁺/Al ratio encompassed under- and overexchanged catalysts. In each case, the ion exchange slurry (solution plus parent zeolite) was kept at constant temperature (25°C for Cu and 80 °C for Co) for 24 h. After ion exchange, the slurry was filtered and the solids obtained were washed with twice the volume used in the ion-exchange stage. The over-exchanged catalyst was prepared by exchanging twice the parent zeolite with the solution; the solid obtained from the first exchange was filtered, washed and then dried at 120°C before the second ion exchange. The metal loading was determined by atomic absorption spectroscopy (Varian SpectrAA-20).

Reaction tests

Prior to the catalytic test the catalysts were calcined in situ at 500 °C under flow of dry air; after that the reactor was cooled down to room temperature before starting the reaction. The reaction mixture consisted of 1250 ppm NO, 3250 ppm C₂H₄ and 4% v/v of O₂ in N₂ balance. The total flow used was 150 cm³/min, whereas the space velocity was in all cases equal or greater than 150,000 h⁻¹. A typical catalytic test was done by heating at 3°C/min the reactor under flow of the dry reaction mixture up to 500°C (temperature corresponding to the maximum NOx conversion). The temperature was kept constant during the remainder of the test. The concentration of H₂O was normally in the 0-10% v/v range. H₂O was supplied to the reactor feed by means of a syringe pump, and it was vaporized before the reactor entrance.

We performed constant temperature tests by first stabilizing the reactor under dry conditions for 2 or 3 h and then injecting H₂O. Conversions were measured normally under wet conditions, although in some cases the supply of H₂O was interrupted and the activity was measured under dry conditions.

Characterization

²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR spectra were recorded on a Bruker ASX300WB spectrometer at 59.6 and 78.2 MHz, respectively. X-ray powder diffraction patterns (XRD) were measured with a Siemens D500 spectrometer using a Cu K α radiation source filtered by Ni. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was used for structure characterization (Bruker IFS-66) with a 4 cm⁻¹ resolution. In this case the catalysts were pressed onto self-supporting wafers and then placed in a heated cell

equipped with BaF₂ windows. The solids were treated at 500 °C in a flow of dry air for 3 hours prior to measuring the spectra.

EPR spectra of fresh and pretreated Cu-ZSM5 samples were recorded at 77 K on a Bruker ESP300 spectrometer. We used WINEPR (v. 2.11, Bruker) and SimFonia (v. 1.0, Bruker) to manipulate and simulate the spectra, allowing us to determine the parallel and perpendicular EPR parameters for each species. We calculated the fraction of Cu²⁺ species in both fresh and deactivated catalysts by integration of the absorption spectra.

H₂ Temperature Programmed Reduction (H₂-TPR) was used to track the changes in the distribution of cobalt and copper before and after catalytic tests. The amount of catalyst used for the characterization was 25 mg and it was treated in a flow of 25 cm³/min of 10% H₂ in Ar; the H₂ consumption was measured by means of a thermal conductivity cell. The temperature of the reactor was raised at 10°C/min from room temperature to 1000°C. In the case of spent catalysts, they were dried at 150°C in a flow of N₂ for 1.5 h and then cooled down to room temperature prior to H₂-TPR.

We also performed density functional theory (DFT) calculations of selected zeolite clusters in order to determine possible structures of the cations. In particular we used the B3LYP functional and 6-31G* basis set options of commercial software for that purpose (Spartan, Wavefunction).

Results and Discussion

Standard reaction tests using temperature scanning normally provide only partial information about the sensitivity to H₂O of selective reduction catalysts. For that reason it is necessary to perform long time on stream (TOS) experiments in order to understand the possible mechanism of deactivation and the viability of those catalysts.

As Figure 1 shows for Co-ZSM5, the full effect of H₂O upon deactivation is not readily observed unless experiments lasting tens of hours are carried out. The plots in the inset of that figure do show the practically immediate inhibition suffered by Co-ZSM5 catalysts upon the introduction of water to the feed. That is caused by the interaction of H₂O with the active sites of the catalyst and is common to transition metal-zeolite-based deNOx systems.

During the initial hours of operation, Co-ZSM5 catalysts actually gain activity under some circumstances and then level off. If we rely only on one day of operation Co-ZSM5 would appear to be stable. It is only past that limit that deactivation is observed. The analysis is complicated by the effect of Co concentration. The induction period increases and the rate of deactivation becomes smaller with increasing Co²⁺/Al ratios.

In the cases of Co- and Cu-ZSM5 we found out that the long-term deactivation process followed sigmoid curves. That is clearly seen in Figure 2 for Cu-ZSM5, that presents the different transients experienced by that catalyst as a result of addition and removal of water to the feed. Besides the fast inhibition observed upon introduction of water, both the deactivation and activation recovery stages involve long transients. Overall, the structure of the deactivation curves suggests that these materials deactivate through rearrangements involving the solids, rather than classical reactant- or product-induced deactivation.

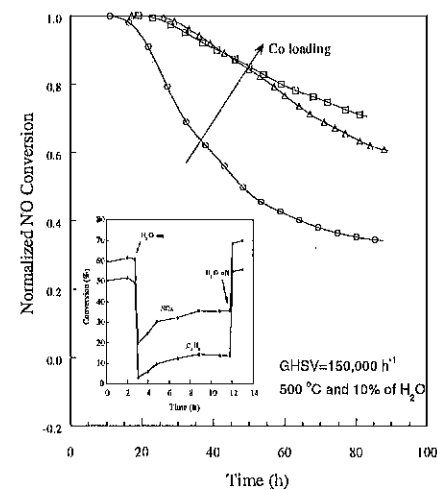


Figure 1. Selective reduction of NO over Co-ZSM5 in the presence of 10% of H₂O.

Characterization by different techniques, including MAS-NMR, XRD and FTIR showed that the samples reported here did not suffer any framework damage even after extensive deactivation, i.e. deactivation did not involve dealumination. This was expected given the relatively mild conditions used. We then concentrated efforts in analyzing the changes in the structure of the charge compensating cations during reaction.

Cu-ZSM5

In the case of Cu-ZSM5, we have relied primarily on H₂-TPR, coupled with UV-Vis spectroscopy. Figure 3

shows the reducibility pattern of deactivated catalysts. Based on standard samples, it is possible to assign the different reduction bands to the reduction of macrocrystalline (bulk) Co₃O₄, CoOx protooxides and oligomers, and Co²⁺ in exchange sites. These species, present in deactivated catalysts, reduce in H₂ at increasingly higher temperatures. The maxima of the different reduction bands shift somewhat depending on the Co loading, reflecting their difference in stability.

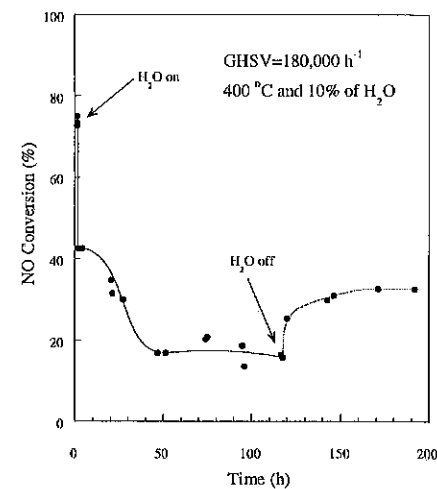


Figure 2. Selective reduction of NO over Cu-ZSM5 in the presence of 10% of H₂O.

By analyzing the deactivation pattern and the characterization of samples taken at different TOS or after different treatments, the panorama that unveils in the case of Co-ZSM5 deactivation a significant rearrangement of Co species. The deactivation mechanism involves the generation of CoOx species that act as nuclei in the formation of larger Co₃O₄ crystals. Presence of these moieties has significant implications in the reactivity of Co-ZSM5 because they favor the direct oxidation of the hydrocarbon with O₂ and lower the selectivity for NO reduction (14).

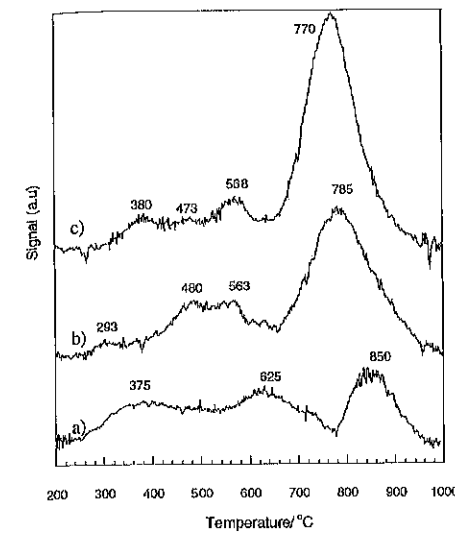


Figure 3. H₂-TPR of Co-ZSM5: a) 0.9, b) 1.5, and c) 2.1 wt%. Standard reaction conditions (500 °C and 10% H₂O).

Cu-ZSM5

Cu-ZSM5 presents significant differences in its reducibility when compared with Co-ZSM5. Cu²⁺ reduces in H₂ via 1-electron steps (Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰) whereas Co²⁺ reduces directly to Co⁰ via a 2-electron process. This introduces differences in the type of species present in both systems. During our H₂-TPR experiments we determined that CuO was not formed in significant amounts in samples that had been in operation for over 100 h. This implied that changes in activity had to do with variations in the distribution of Cu²⁺ ions (15).

We used Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) to characterize the changes in coordination environment of Cu²⁺ species on Cu-ZSM5 catalysts before and after isothermal reduction of NO by propane in the presence of 10 % H₂O. By numerical deconvolution of the hyperfine parallel section of the EPR first derivative and absorption spectra we determined the number and the amount of paramagnetic Cu²⁺ species.

Dehydrated Cu-ZSM-5 catalysts and those subjected to short-term reaction (< 12 h on stream) had two Cu²⁺ paramagnetic species: One had g_{||} = 2.28, A_{||} = 165 G [square planar (SPL)] and the second g_{||} = 2.32, A_{||} = 153 G [currently assigned to square pyramidal environment

(SPY) (4, 16, 17)]. As irreversible deactivation ensued, a third Cu²⁺ species, Cu*, appeared with g_{||} = 2.30 and A_{||} = 156 G (4). The EPR parameters of the different species are summarized in Table 1.

Although other authors (18, 19) have observed Cu* in the context of SCR, our results clearly indicated that it tracked deactivation (4). It is apparently located in the side pockets of the zeolite structure (4, 18, 20). Its coordination was assigned to a very distorted square pyramidal (DSPY) because its EPR parameters were close to those of the purported square pyramid (16, 17), but its symmetry and location had not been fully elucidated until now.

Table 1. EPR parameters for catalyst 2.3-Cu-ZSM-5 used for 110 h in the SCR of NO in the presence of 10% H₂O.

g	A (G)	Species
2.33	156	Cu _{TPR}
2.30	156	Cu*
2.28	165	Cu

Treated in vacuum followed by O₂ at 673 K.

Computer Simulations

In order to verify or to determine the structures obtained using different spectroscopic techniques, we are simulating zeolite clusters including tetrahedral Al-sites and the different charge compensating cations through gradient-corrected density functional theory (DFT). This method has allowed us to determine corrected structures. In particular, in the case of Cu-ZSM5 the coordination of Cu²⁺ has been traditionally assigned to square planar (SPL) and square pyramidal (SPY) environments, with the species located in the main channels of the zeolite (18, 20). The assignment was made by comparing the EPR parameters of copper in zeolites with those of model compounds (16).

To determine the symmetry and characteristics of the Cu²⁺ species in ZSM-5 we used DFT calculations of Cu²⁺ species in zeolite clusters. Our results, shown in Figure 4, indicated that the correct symmetries of Cu²⁺ species were SPL and distorted trigonal bipyramidal (DTBP), instead of square pyramidal. The d-d transitions obtained by deconvolution of the UV-Vis diffuse reflectance spectra and results from the LCAO-MO model for Cu²⁺ in distorted tetragonal geometry using both parallel and perpendicular EPR parameters confirm the symmetry assignments.

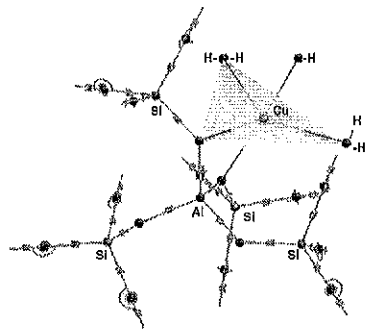


Figure 4. $\text{Cu(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a bipyramidal coordination in a T-12 site of ZSM5.

However, the ionic character of the s and p in-plane bonds of Cu^{2+} species indicated that the interaction with the zeolite occurs through the in-plane oxygen ligands. The expected reactivity of Cu^{2+} species according to their hardness would be $\text{SPL} \gg \text{TBP} > \text{DTBP}$. Figure 5 presents the expected locations for Cu^{2+} ions. Recall that according to our calculations CuPY really has DTBP symmetry.

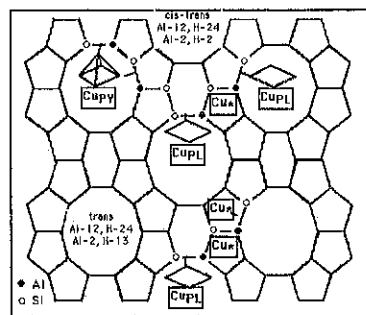


Figure 5. Possible location of Cu^{2+} species inside ZSM5. Cu_PY corresponds to Cu_ter .

When comparing the performance of Co- and Cu-ZSM5 in the presence of H_2O in the reaction stream it is apparent that the chemistry of the cations plays a major role. Under the conditions of our studies, Cu ion stabilizes as either Cu^{2+} or Cu^+ , and it has no tendency to form CuO . On the other hand, Co has the option of

forming the mixed valence Co_3O_4 species besides the very stable Co^{2+} ion exchanged to Al-T sites.

It is possible to explain then the effect of overexchange upon the stability of transition metal-zeolite catalysts. In spite of the cation redistribution caused by the presence of H_2O , there is a fraction of cations that remain bound to Al-T sites. That fraction is responsible for the residual deNOx activity observed after tens of hours of operation.

Although there are differences in binding energy and in the channel structure among the different zeolites being studied for deNOx applications, it appears that the results presented here are generally applicable to catalysts prepared by exchanging those zeolites with different transition metal cations.

Conclusions

Cu- and Co-ZSM5 and other transition metal exchanged zeolite catalysts are still good candidates for NOx reduction applications requiring low GHSV and temperatures below about 500°C if proper leveled off activities are attained. Their applicability depends then on the possibility of controlling the redistribution of the transition metal cations activated by water. The results presented here indicate that there is a similar pathway for that redistribution but the chemistry involved varies depending on the characteristics of the particular cation. It must be stressed that long time on stream tests are generally necessary because accelerated deactivation tests might not provide correct information for applications at low temperatures. Use of high temperatures activates deactivation pathways that are not necessarily relevant below 500°C . We are presently pursuing further studies to improve our understanding of these systems and of the chemistry involved.

Acknowledgements

This work has been supported through grants by CONACYT.

References

1. M. Iwamoto, H. Yahino, S. Shundo, and N. Miauno, *Shokubai* 1990, 32, 430.
2. W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe, SAE Paper 900496, 1990.
3. M.D. Amiridis, T. Zhang, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B*, 1996, 10, 203.
4. S.A. Gómez, A. Campero, A. Martínez-Hernández and G.A. Fuentes, *Appl. Catal. A: General*, 2000, 197, 157.
5. J. Y. Yan, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler, and H.H. Kung, *J. Catal.* 1996, 161, 43.
6. R.A. Grinstead, H.W. Jen, C.N. Montruil, M.J. Rokosz and M. Shelef, *Zeolites*, 1993, 13, 602.

7. J. Kornatowski, W.H. Baur, G. Pieper, M. Rozwadowski, W. Schmitz and A. Cicholas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 1339.
8. T. Tanabe, T. Iijima, J. Koiwai, K. Yokota and A. Isogai, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1995, 6, 145.
9. Flytsani-Stephanopoulos, M., Sarofim, A.F. and Zhang, Y., Quarterly Technical Progress Report No. 7 to DOE, (1993), Grant No. DE-FG22-91PC91923.
10. S.A. Gómez, G.A. Fuentes, y A. Martínez, *Actas del XV Simp. Iberoam. de Catal.*, Segovia, 1996, Vol. 2, 709.
11. A. Martínez, S.A. Gómez and G.A. Fuentes, in *Catalyst Deactivation 1997*, Studies in Surface Science and Catalysis, C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1997, vol. 111, 225-230.
12. K.C.C. Kharas, H.J. Robota and D.J. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1993, 2, 225.
13. T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, T. Nakayama, T. Yasumatsu, and H. Sakane, in *Catalyst Deactivation 1994*, Stud. Surf. Sci. Catal., B. Delmon and G. Froment (Editors), Elsevier, Amsterdam, Vol. 88, 409.
14. A. Martínez-Hernández and G.A. Fuentes, submitted.
15. A. Martínez-Hernández, S.A. Gómez and G.A. Fuentes, submitted.
16. A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinshtein, Kh.M. Minachev, *Zeolites*, 1985, 5, 320.
17. A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, M. Shelef, *J. Catal.*, 1995, 157, 603.
18. S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, *Catal. Today*, 1994, 22, 127.
19. C. Torre-Abreu, M.F. Ribeiro, C. Henriques, F.R. Ribeiro, G. Delahay, *Catal. Letters*, 1997 43, 31.
20. M.W. Anderson, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 4174.



Aplicações da Catálise Básica à Química Fina

Cláudia de Oliveira Veloso^{1,2} e José Luiz Fontes Monteiro¹

¹NUCAT, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 21945-970, CP: 68502, e-mail: monteiro@peq.coppe.ufrj.br

²Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Resumo-Abstract

Catalisadores ácidos têm sido muito utilizados industrialmente. No entanto, novos catalisadores básicos têm sido desenvolvidos aumentando sua aplicação comercial. Atualmente, a maior parte das sínteses industriais em meio básico emprega bases líquidas como catalisadores, acarretando diversos problemas técnicos e ambientais. Tais problemas podem ser minimizados com o uso de catalisadores sólidos básicos, que apresentam altas atividades e seletividades perante diferentes reações como condensações, alquilações, ciclizações e isomerizações. Neste trabalho, serão apresentados alguns exemplos do uso da catálise básica heterogênea na síntese especialidades químicas utilizadas nas indústrias farmacêutica, agroquímica, de aditivos, de corantes, de aromas e de fragrâncias.

Acid catalysts are used in many industrial processes. However, new basic catalysts are being developed and their commercial application is increasing. Nowadays, most of the industrial synthesis in basic medium use liquid bases as catalysts causing several environmental and technical problems. These problems could be minimized by the use of solid basic catalysts which are selective and active for condensations, alkylations, cyclizations and isomerizations. This paper presents several examples of the use of basic heterogeneous catalysts in the synthesis of fine chemicals produced by the pharmaceutical, agrochemical, dye, flavour, and fragrance industries.

Introdução

Reações catalisadas em meio ácido ou básico são muito importantes para a síntese de diversos produtos químicos produzidos em pequena e larga escala. Segundo Tanabe e Höldeich (1), 127 processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácido-básicas, sendo que apenas 10 são catalisados por materiais básicos e 14 por materiais bifuncionais (ácido-básicos). Este levantamento mostra que os catalisadores ácidos têm sido muito utilizados industrialmente. No entanto, à medida em que novos catalisadores básicos são desenvolvidos, novas possibilidades de aplicação comercial têm surgido.

A maior parte dos processos industriais emprega quantidades estequiométricas de bases líquidas como catalisadores, o que acarreta sérios problemas de corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas podem ser minimizados com o uso de catalisadores sólidos básicos, que são menos corrosivos,

facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados.

A Tabela 1 mostra os diversos tipos de catalisadores sólidos básicos que têm sido estudados (2).

Os catalisadores sólidos básicos apresentam altas atividades e seletividades perante vários tipos de reações como, por exemplo, condensações, alquilações, ciclizações e isomerizações, que são muito utilizadas nas sínteses de especialidades químicas das indústrias farmacêutica, agroquímica, de aromas e de fragrâncias (2,3,4).

Tradicionalmente, os produtos da indústria de química fina são produzidos predominantemente usando-se rotas de síntese não catalíticas, razão pela qual são formadas grandes quantidades de rejeitos juntamente com o produto desejado. A aplicação de processos catalíticos na indústria de química fina e especialidades tem crescido pois tais processos apresentam alta seletividade, menor formação de rejeitos e, possível, substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção.

Tabela 1: Catalisadores heterogêneos básicos (2)

(1) Óxidos metálicos: Óxidos alcalinos terrosos Óxidos alcalinos Óxidos de terras raras ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂
(2) Zeólitas Zeólitas trocadas com cátions alcalinos Zeólitas impregnadas com espécies alcalinas
(3) Metais alcalinos suportados Metais alcalinos suportados em alumina Metais alcalinos suportados em sílica Metais alcalinos suportados em óxidos alcalinos terrosos Metais e hidróxidos alcalinos suportados em alumina
(4) Argilas minerais Hidrotalcitas Crisotilas Sepiolitas
(5) Materiais não óxidos KF suportado em alumina Nítreto e inídeas de lantanídeos suportados em zeólitas

Neste trabalho, serão apresentados alguns exemplos do uso da catálise básica heterogênea na síntese de produtos de química fina de acordo com sua área de aplicação.

Aromas e Fragrâncias

A ionona é um composto importante na indústria de perfumes e farmacêutica. Através da condensação aldólica entre o citral e a acetona (Figura 1) obtém-se a pseudoionona, intermediário na síntese da ionona.

O primeiro relato na literatura aberta sobre a condensação aldólica do citral com a acetona sobre CaO, MgO e óxidos mistos obtidos por calcinação de hidrotalcitas, com o objetivo de encontrar um catalisador heterogêneo que pudesse substituir os homogêneos (soluções de NaOH ou KOH) usados industrialmente, foi feito por Noda et al. (5). Os melhores resultados foram obtidos a 398K utilizando-se CaO e hidrotalcitas calcinadas. Com ambos os catalisadores, foram observadas altas conversões (98%) e seletividades a pseudoionona (70%). Estes resultados são comparáveis ou mesmo superiores aos obtidos em meio homogêneo.

Roelofs et al. (6,7) estudaram esta reação a 273 e 296K sobre hidrotalcitas calcinadas e reidratadas e também sobre hidrotalcitas calcinadas, reidratadas e lavadas com etanol, com as melhores conversões e seletividades na faixa de 92-98% e 79-87%, respectivamente, porém foi utilizada uma relação molar acetona/citral extremamente alta (260). Eles não observaram a formação de produtos quando utilizaram uma relação molar acetona/citral de 20.

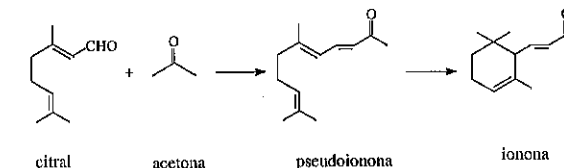


Figura 1. Condensação aldólica do citral com a acetona

Corna et al. (8) obtiveram 96% de conversão de citral e 99% de seletividade a pseudoionona a 333K sobre hidrotalcitas calcinadas e reidratadas com uma relação molar acetona/citral de 2,7 e 16,6% (peso) de catalisador em relação à quantidade de reagentes.

Recentemente, nosso grupo obteve (Figuras 2,3,4) aproximadamente completa conversão de citral usando óxidos mistos derivados da calcinação de hidrotalcitas (Mg/Al=4) como catalisador em uma ampla faixa de condições experimentais (9). A seletividade a pseudoionona aparentemente depende apenas da conversão e valores superiores a 95% foram obtidos com conversões próximas a 100%.

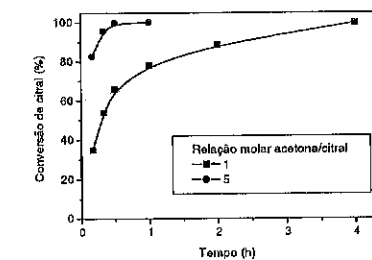


Figura 2. Condensação aldólica do citral com a acetona sobre óxidos mistos derivados de hidrotalcitas a 398K. Influência da relação molar acetona/citral na conversão

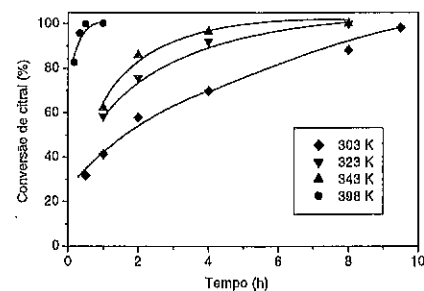


Figura 3. Condensação aldólica do citral com a acetona sobre óxidos mistos derivados de hidrotalcitas para relação molar acetona/citral=5. Influência da temperatura de reação na conversão

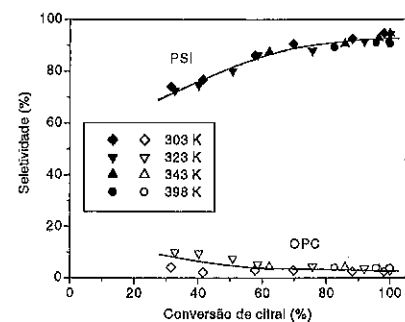


Figura 4. Condensação aldólica do citral com a acetona sobre óxidos mistos derivados de hidrotalcitas para relação molar acetona/citral=5. Influência da temperatura de reação e da conversão na seletividade (PSI: pseudoionona; OPC: outros produtos de condensação)

O aumento do valor agregado do limoneno e o potencial interesse na indústria de aromas dos produtos obtidos através da condensação de Knoevenagel entre o aldeído derivado da hidroformilação do limoneno e o acetoacetato de etila motivaram o estudo desta reação (10) (Figura 5). Os melhores resultados utilizando-se zeólitas trocadas e impregnadas com espécies de cério foram obtidos a 403K com uma amostra impregnada com 14 átomos de cério por cela unitária e uma relação molar acetoacetato de etila/aldeído de 5. Nestas condições, conversões de 90% aos produtos de interesse foram obtidas após 4h de reação. Quando óxidos mistos derivados da calcinação de hidrotalcitas foram testados, foram obtidas seletividades de 94% ao produto da condensação do aldeído com o acetoacetato de etila a 343K (11).

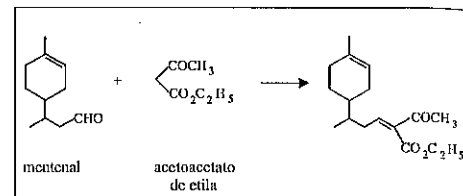


Figura 5. Condensação de Knoevenagel do aldeído derivado do limoneno com o acetoacetato de etila

Fármacos

Nitroálcoois

Os nitroálcoois são obtidos através da reação nitroaldólica (reação de Henry) entre um nitro composto e um composto carbonilado em meio básico (Figura 6). Através de sua hidrogenação são obtidos β -aminoálcoois, intermediários na produção de compostos farmacologicamente importantes como os antibióticos cloranfenicol e efedrina, entre outros. O ajuste das condições experimentais e da basicidade dos catalisadores usados é muito importante neste tipo de reação, de modo que condensações aldólicas, reações de Cannizzaro e desidratações que podem ocorrer paralelamente sejam evitadas, aumentando a quimio, regio e estereoseletividade.

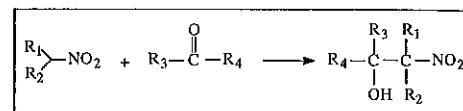


Figura 6. Reação nitroaldólica entre um nitro composto e um composto carbonilado

Óxidos mistos derivados da calcinação de hidrotalcitas catalisam diastereoseletivamente a condensação do 3-nitrobenzaldeído com o nitroetano (relação molar 1:1) sob refluxo em THF obtendo-se 1-(3-nitrofenil)-2-nitropropan-1-ol com uma conversão de 95% e uma relação treco/eritro de 12,5 (12).

Entre diversos catalisadores sólidos básicos, o MgO foi o que apresentou o melhor desempenho na reação nitroaldólica do propionaldeído com o nitrometano produzindo o 1-nitro-2-hidroxi-butano a 313K (13). A atividade deste catalisador não foi alterada pela temperatura de pré-tratamento, tendo sofrido ligeiro decréscimo quando o mesmo foi exposto ao ar.

A condensação de aldeídos aromáticos com nitroalcanos sobre zeólitas trocadas com metais alcalinos produz diretamente nitroalcanos. Conversões de 68 e

80% foram obtidas na condensação de benzaldeído e clorobenzeno, respectivamente, com nitrometano sobre zeólitas trocadas com cátions cério (CsNaX) a 413K (14).

Flavonóides

Flavonóides são compostos biosintéticos utilizados industrialmente como fármacos, devido à sua capacidade antioxidante, sua atividade antiviral e anticarcinogênica, e como fotoprotetores. A síntese da estrutura básica destes compostos (2-hidroxicalcona) é realizada através da condensação de Claisen-Schmidt entre 2-hidroxiacetofenonas substituídas e benzaldeídos substituídos formando-se cetonas α,β -insaturadas (Figura 7) na presença de hidróxidos alcalinos ou etóxido de sódio.

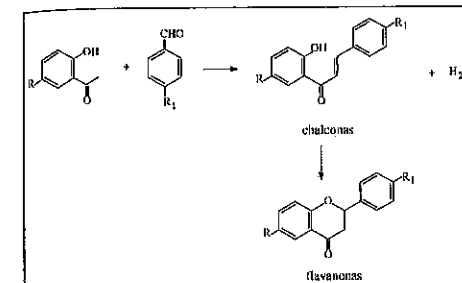


Figura 7. Condensação de Claisen-Schmidt entre 2-hidroxiacetofenonas substituídas e benzaldeídos substituídos

Óxidos mistos de Mg e Al derivados da calcinação de hidrotalcitas são catalisadores ativos e seletivos para a síntese de flavanonas e chalconas de interesse comercial a partir da condensação entre 2-hidroxiacetofenonas substituídas e benzaldeídos substituídos (15). Os melhores resultados foram obtidos a 423K com os materiais com relações Mg/Al entre 2,3 e 3,0 e menor tamanho dos cristais (<50nm). O Vesidryl (2,4,4-trimetoxichalcona), produto de interesse farmacológico devido às suas propriedades diuréticas, foi obtido sobre um óxido misto de Mg e Al derivado da calcinação de uma hidrotalcita com relação Mg/Al=3,0 a 443K com

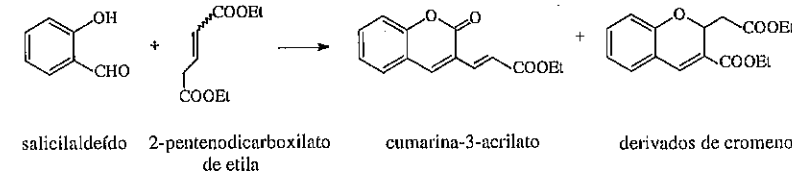


Figura 8. Condensação do salicilaldeído com o 2-pentenodocarboxilato de etila

rendimentos de 85%. O catalisador desativou ao longo do tempo reacional provavelmente devido à adsorção de ácido benzóico formado pela oxidação do benzaldeído usado. No entanto, este catalisador foi regenerado através de um tratamento térmico a 723K por 3h.

Hargrove-Leak e Amiridis (16) estudaram a síntese de flavanonas a partir da 2-hidroxiacetofenona e de benzaldeídos substituídos sobre MgO a 433K na presença de diferentes solventes. A presença de substituintes aceptores de elétrons e de solventes dipolares apróticos favoreceram a reação de interesse.

Cumarinas e cromenos

Cromenos (derivados do 2H-1-benzopirano) e cumarinas (derivados da 2H-1-benzopirano-2-ona) são encontrados naturalmente em plantas, e muitos são produzidos sinteticamente devido ao grande interesse comercial no preparo de fármacos como, por exemplo, anti-hipertensivos e anticoagulantes. Sinteticamente as cumarinas e os cromenos são obtidos através de reações de condensação de Knoevenagel e de adição de Michael de derivados do salicilaldeído. A condensação do derivado do salicilaldeído com o 2-pentenodicarboxilato de etila (dielil glutaconato) sob condições de Knoevenagel produz cumarina-3-acrilato e derivados de cromeno (17) (Figura 8). O cromeno é formado pela condensação de Knoevenagel entre o salicilaldeído e o dielil glutaconato seguida da adição de Michael intramolecular entre o grupo fenólico e a dupla ligação do intermediário de Knoevenagel. Já a cumarina é obtida pelo ataque do grupo fenólico à função carbetoxi do intermediário de Knoevenagel. A seletividade aos possíveis produtos depende dos substituintes presentes no salicilaldeído, da ordem de ocorrência das reações citadas e, conseqüentemente, da basicidade do catalisador usado. Quando a reação entre o derivado do salicilaldeído e o dielil glutaconato foi realizada sobre MCM-41 funcionalizada com hidróxido de amônio quaternário, sob refluxo de etanol, observou-se a formação de cromeno como produto principal (17). Maiores conversões (90%) e seletividades (90%) foram obtidas na ausência de solvente a 383K após 6h de reação.

Diferentes cumarinas foram obtidas a partir da condensação de Knoevenagel entre aldeídos hidroxi

aromáticos (salicilaldeído, *o*-hidroxiacetofenona e *o*-vanilina) e acetatos de etila 2-substituídos (acetatoacetato de etila, dietil malonato, cianoacetato de etila e acetato de etila) sobre hidrotalcitas calcinadas (Mg/Al=3), sob refluxo de tolueno, a 353K (18). Nestas condições, rendimentos superiores a 85% e seletividades de aproximadamente 100% foram atingidos.

Bigi et al. (19) utilizaram uma amostra de montmorilonita (KSF comercial) como catalisador na condensação de Knoevenagel entre diferentes derivados do salicilaldeído e o dietil malonato e obtiveram altos valores de rendimento e seletividade inclusive usando água como solvente. Após recuperação do catalisador por filtração, lavagem com metanol e secagem, este foi reutilizado 5 vezes sem perda significativa da atividade.

Aditivos

Monoglicérides e diglicérides são importantes emulsificantes utilizados na indústria farmacêutica, de alimentos e de cosméticos. Industrialmente são obtidos através da glicerólise de triglicérides (Figura 9) a temperaturas superiores a 473K na presença de NaOH, KOH ou Ca(OH)₂ como catalisadores. Este procedimento apresenta inúmeras desvantagens como, por exemplo, obtenção de produtos com odor e sabor alterados, grande produção de rejeitos, etapas de separação de difícil execução. De modo a evitar tais problemas tem-se estudado a substituição dos catalisadores líquidos por catalisadores sólidos (20,21).

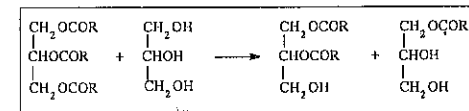


Figura 9. Glicerólise de triglicérides

MgO ou hidrotalcitas calcinadas foram utilizados na glicerólise do óleo de colza a 513K obtendo-se uma conversão superior a 95% e uma seletividade a monoglicéride de 75% após 5h de reação. O produto obtido após separação do catalisador, extração com hexano e evaporação do solvente estava de acordo com os padrões europeus de qualidade (20).

Uma rota alternativa para a produção de monoglicérides é a esterificação direta de ácidos graxos com o glicidol (Figura 10). Amostras de MCM-41 funcionalizadas com bases orgânicas se mostraram ativas para a reação de esterificação do ácido láurico com o glicidol (21,22,23), sendo que os grupos amino terciários mostraram melhor desempenho. A seletividade pode ser aumentada através do tratamento dos catalisadores com hexametildisilazano em fase vapor devido ao mascaramento dos grupos silanóis da amostra de MCM-41 (21). Os catalisadores reutilizados sem nenhum

tratamento de regeneração apresentaram melhor seletividade, por exemplo, uma amostra de MCM-41 funcionalizada com a base guanidina quando reutilizada apresentou rendimento a monoglicéride de 58% após 2h de reação e 95% após 24h (22). Este catalisador foi reutilizado por 11 ciclos com duração de 2h sem demonstrar perda de atividade (23).

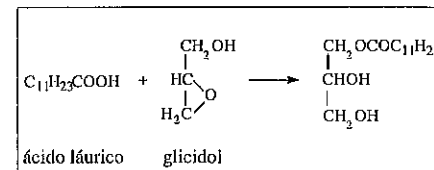


Figura 10. Esterificação direta do ácido láurico com o glicidol

Agroquímicos

O composto 4-metil tiazol (4-MT) é um intermediário na síntese do tiabendazol, um fungicida usado para controlar a deterioração de frutos cítricos, para prevenir e tratar doenças em árvores e em sementes de batata e como anti-helmíntico. Os métodos de produção do 4-MT envolvem o uso de compostos muito perigosos.

O 4-MT pode ser produzido sobre catalisadores sólidos básicos como CaO, MgO ou hidróxido de cálcio em fase vapor (Figura 11). O rendimento da reação depende da imina inicial sendo que os melhores resultados foram obtidos com a imina da acetona. ZrO₂ dopada com hidróxido de cálcio apresentou rendimentos de 70% porém o catalisador foi totalmente desativado após 3h, tendo sido reativado por algumas vezes. Regulamentações ambientais mais restritas não permitem o descarte deste material. Deste modo, este catalisador não pode ser usado em escala comercial.

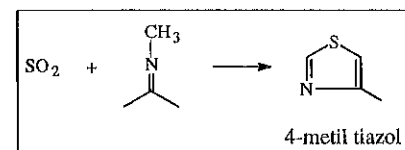


Figura 11. Reação de formação do 4-metil tiazol

O grupo Merck estudou o comportamento de zeólitas básicas na produção do 4-MT (24). A zeólita ZSM-5 impregnada com sulfato de céscio (teor de céscio 20-25% em peso) apresentou bons resultados a 723-773K; rendimentos de 65% foram obtidos com uma vida útil de duas semanas do catalisador. A perda de atividade do catalisador ocorre devido à migração do Al para fora da

rede decorrente da exposição ao vapor d'água a alta temperatura.

Corantes

Corantes derivados do dicianometileno são sintetizados em duas etapas sobre catalisadores sólidos básicos (25). A primeira etapa é a condensação de

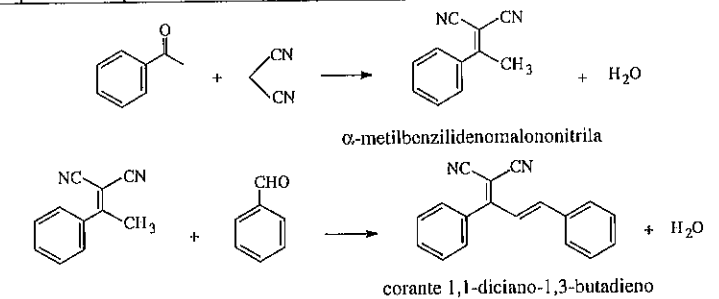


Figura 12. Síntese do corante 1,1-diciano-1,3-butadieno

Desafios futuros

A natureza dos sítios básicos ainda não está clara. A compreensão da natureza da interação entre o suporte e os componentes ativos é muito importante, existindo a possibilidade do suporte fazer parte dos centros ativos.

De uma forma geral, os catalisadores sólidos básicos são facilmente envenenados por água e CO₂. Preparar catalisadores resistentes a estas substâncias é um desafio importante. Por exemplo, criar sítios básicos em materiais microporosos hidrofóbicos pode ser interessante.

Quando sólidos básicos são usados em reações orgânicas em fase líquida, a difusão de reagentes e produtos pode ser limitante para a taxa da reação, especialmente em catalisadores porosos. O uso de suportes mesoporosos pode oferecer uma oportunidade para superar os problemas difusionais.

Várias reações de grande interesse comercial e científico ainda devem ser estudadas na presença de catalisadores sólidos básicos.

Referências Bibliográficas

1. K. Tanabe; W. Hölderich *Appl. Catal. A: General* **1999**, *181*, 399.
2. H. Hattori *Appl. Catal. A: General* **2001**, *222*, 247.

Knoevenagel da acetofenona e da malononitrila produzindo o α -metilbenzilidenomalononitrila que, em seguida, condensa com o benzaldeído produzindo o corante 1,1-diciano-1,3-butadieno (Figura 12). A primeira etapa foi catalisada por vários catalisadores básicos como MgO, hidrotalcitas calcinadas e AIPONs. No entanto, apenas os AIPONs foram capazes de catalisar a segunda etapa de modo eficiente.

3. J. Weitkamp; M. Hunger; U. Ryma *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *48*, 255.
4. Y. Ono *J. Catal.* **2003**, *216*, 406.
5. C. Noda; G. Alt; R. Werneck; C. Henriques; J. Monteiro *Braz. J. Chem. Eng.* **1998**, *15*, 120.
6. J. Roelofs; A. van Dillen; K. de Jong *Catal. Today* **2000**, *60*, 297.
7. J. Roelofs; A. van Dillen; K. de Jong *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 91.
8. M. Climent; A. Corma; S. Iborra; J. Primo; A. Vely *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *182-183*, 327.
9. R. Bastiani, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
10. C. Veloso; A. Pinto; E. Santos; J. Monteiro *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, electronic publication.
11. C. Veloso; A. Pinto; E. Santos; J. Monteiro in *Simpósio Ibero Americano de Catálise*, Portlamar, 2002, 1154.
12. V. Bulbule; V. Deshpande; S. Velu; A. Sudalai, S. Sivasankar, V. Sathe *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9325.
13. K. Akutu; H. Kabashima; T. Seki; H. Hattori *Appl. Catal. A: General* **2003**, *247*, 65.
14. R. Ballini; F. Bigi; R. Maggi, G. Sartori *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, *191*, 348.
15. M. Climent; A. Corma; S. Iborra; J. Primo *J. Catal.* **1995**, *151*, 60.
16. S. Hargrove-Leak; M. Amiridis *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 557.
17. S. Padmanabhan; R. Peri; D. Trigg *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 827.
18. A. Ramani; B. Chanda; S. Velu; S. Sivasanker *Green Chem.* **1999**, *June*, 163.

19. F. Bigi; L. Chesni; R. Maggi; G. Sartori *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1033.
20. A. Corina; S. Iborra; S. Miquel; J. Primo *J. Catal.* **1998**, *173*, 315.
21. A. Cauvel; G. Renard; D. Brunel *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 749.
22. X. Lin; G. Chuah; S. Jaenicke *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *150*, 287.
23. S. Jaenicke; G. Chuah; X. Lin; X. Hu *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *35-36*, 143.
24. S. Beshty; F. Gortsema; G. Wildman; J. Sharkey; U.S. Patent 5 231 187, 1993.
25. M. Climent; A. Corina; R. Guil-Lopez; S. Iborra *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 161.



Transformando Competências em Casos de Sucesso: A Oxiteno e o Desenvolvimento de Tecnologia Nacional em Catalisadores

Flavio C. B. Cavalcanti ⁽¹⁾

(1) flavio.cavalcanti@oxiteno.com.br - Oxiteno S.A Indústria e Comércio

Resumo-Abstract

A decisão da Oxiteno em participar do mercado de catalisadores está fundamentada em sua posição competitiva nas dimensões Tecnológica e de Mercado. O domínio da tecnologia constitui importante fator de competitividade para as empresas. Conformidade com as especificações, desempenho dos produtos e processos e desenvolvimento de novos produtos e processos são os requisitos fundamentais para manutenção da competitividade no longo prazo. Por outro lado, na dimensão de mercado, o foco no atendimento às necessidades dos clientes garante a permanência da empresa no negócio. Com esta visão, a Oxiteno, uma empresa de capital unicamente nacional, desenvolveu competências próprias na área de catalisadores, visando o domínio de seus processos de natureza catalítica e, mais recentemente incrementou sua equipe de marketing e vendas, de forma a projetar-se ainda mais no mercado de catalisadores para a indústria química, com produtos e serviços de alta performance, especialmente desenhados para seus clientes. A experiência da Oxiteno como cliente/usuária e fabricante de catalisadores aliada à prática de parcerias constantes com Centros Avançados de Tecnologia e Universidades no desenvolvimento de tecnologia permitiu a criação de uma metodologia interna de inovação dentro da atividade de catalisadores. Esta metodologia permite identificar oportunidades de mercado que estejam alinhadas às diretrizes estratégicas da empresa, estabelecer os programas de P&D requeridos, conduzi-los de forma sistemática e estruturada para gerar produtos competitivos do ponto de vista de: custo de produção, desempenho e inovação no meio, em relação ao estado da arte. Aspectos importantes são considerados, como: técnicos, comerciais, jurídicos e ambientais na definição dos projetos de desenvolvimento do catalisadores.

The decision of Oxiteno to participate in the catalyst's market has been based on its competitive position in terms of Technology and access to the Market. The complete domain of technology plays an important role to determine competitive advantages to the companies. Conformity with specifications, performance of the products, development of new products and processes are the basic requirements to sustain competitive advantages in the long term. From the market perspective, the commitment to fulfill customers needs ensures Oxiteno a permanent stay in business. Oxiteno, a fully Brazilian company, follows this vision has therefore developed its own competences in the field of catalysts targeting the domain of their internal processes of catalytic nature. More recently, the company improved its marketing and sales staff for catalysts to support growth and keep providing high performance and customized products to the market. Oxiteno's experience both as a catalyst user and manufacturer added to long lasting partnerships with Advanced Centers of Technology and Universities gave rise to the development of an internal methodology of innovation in catalysis. These methods altogether enable the search for market opportunities that are connected to the strategic guidelines of the company in order to define the proper R&D efforts. These R&D activities are carried out in a systematic way to generate competitive products regarding: production cost, performance and innovation to the state of the art. Important aspects are considered, such as: technical, commercial, legal and environmental during the definition of a development project of a catalyst.

Introdução

A Oxiteno tem alcançado ao longo dos anos resultados positivos na área de catálise, frutos de contínuos esforços realizados na busca por capacitação tecnológica, mercadológica e de recursos humanos.

A competência e a estruturação de suas atividades de Pesquisa e Desenvolvimento, em muito contribuíram para atingir os resultados de sucesso, permitindo à Oxiteno ocupar uma posição de destaque como uma das maiores companhias químicas do país e único produtor nacional de catalisadores em seu escopo de atuação.

O crescimento da Indústria Química mundial sempre esteve intimamente ligado ao desenvolvimento tecnológico decorrente de investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento.

Os países que mais investem em Pesquisa e Desenvolvimento destacam-se no ranking dos maiores faturamentos da indústria química, quase que em razão proporcional.

A Indústria Química Brasileira desponta como 9ª colocada no ranking mundial com faturamento líquido de 38,3 bilhões de dólares (ABIQUIM, Relatório Anual 2001). Esse fato, por si só, poderia induzir-nos a pensar que temos autonomia tecnológica, entretanto não é o que acontece.

Algumas razões desse desvio são indicadas em sucessivos trabalhos da ABIQUIM sobre a "Competitividade da Indústria Química Brasileira", dos quais destacamos:

- A implantação do parque industrial petroquímico brasileiro efetuou-se com agilidade graças ao modelo de participação estatal, empresa privada nacional e empresa privada estrangeira, esta última responsável pelo aporte tecnológico, que na maioria das vezes não privilegiou desenvolvimentos locais;
- Grande número de empresas de porte relativamente pequeno, sem escala econômica, não justificando a aplicação de recursos em desenvolvimento tecnológico de modo continuado;
- A abertura, o processo de globalização e as sucessivas e até continuadas crises que afetaram o desempenho econômico-financeiro das empresas, com queda da rentabilidade, inibindo a ação de investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento, ainda que considerados necessários;
- A disponibilidade de recursos não é condição suficiente para que uma empresa aposte em Pesquisa e Desenvolvimento. Requer-se também a conscientização do empresário/acionista de que o fator tecnológico é estratégico para o negócio, garantindo-lhe competitividade, agilidade de resposta às mudanças de mercado e maximizando o ciclo de vida dos produtos. Requer também a assunção de que os investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento apresentem retorno positivo ainda que a médio e longo prazos, se bem administrados.

Essas condições podem motivar ações no sentido de se efetuar investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento, porém não garantem o sucesso delas.

Histórico Tecnológico da Oxiteno

A Capacitação Tecnológica como Vantagem Competitiva

A Oxiteno desde sua origem considerou a capacitação tecnológica como um fator estratégico para manter sua competitividade e sustentar o seu crescimento. Ainda recém criada, adquiriu da Halcon / SD - USA, o direito

de uso das tecnologias para a sua primeira planta industrial, construída no começo da década de 70 e se preparou para a completa absorção e posterior aprimoramento desta tecnologia. O *know-how* inicialmente adquirido pela empresa representou um patrimônio intelectual que foi plenamente dominado e absorvido, garantindo o sucesso do empreendimento.

Esse domínio do conteúdo tecnológico deu-se não somente nas operações industriais mas também no profundo conhecimento dos processos e catalisadores envolvidos.

O domínio da operação, embora básico para o bom desempenho de uma empresa, às vezes não é explorado suficientemente. Ganhos significativos podem ser obtidos quando há domínio concomitante dos processos e das operações industriais.

A Oxiteno desde o início, investiu na formação e capacitação do seu quadro de técnicos de operação através de treinamentos práticos e teóricos, objetivando manter elevada eficiência industrial. Isso foi conseguido plenamente desde os primeiros anos.

O perfeito domínio dos processos resultou em conhecer-se profundamente a tecnologia do processo, normalmente não plenamente transferida pelo licenciador da tecnologia, atingindo patamares de excelência operacional.

Tão logo consolidou a operação industrial da sua primeira planta de Mauá, a Oxiteno iniciou a atividade tecnológica com foco nos processos e catalisadores, criando um núcleo de profissionais com ampla capacitação técnica.

Desenvolvimento Interno de Tecnologia para seus Processos

O marco efetivo de sucesso foi o desenvolvimento do processo de produção de Acetatos de Éteres Glicólicos, iniciado em 1975.

O mercado sinalizava uma oportunidade de substituição de importações, tendo-se em conta a capacitação emergente e o baixo investimento requerido para a unidade industrial, optou-se por desenvolvê-la internamente.

Montou-se então uma planta piloto para comprovação do processo. Ao mesmo tempo efetuou-se o projeto básico. A unidade partiu com sucesso em 1977.

Logo após, foi desenvolvido o processo de produção de Éteres Glicólicos, os Éteres Metílicos e Isobutílicos.

Ainda no desenvolvimento do processo o projeto de Etanolaminas, redundou na implementação da segunda planta industrial em Camaçari.

Originalmente, a tecnologia do processo de aminas foi para uma unidade de 3.000 t / ano de capacidade, instalada em Mauá-SP e adquirida da Halcon / SD - Scientific Design Company, Inc - USA. Consistia na reação de Óxido de Eteno com Amônia em sistema

reacional composto de dois reatores, um isotérmico e outro adiabático.

Para atender o crescimento da demanda, uma nova unidade foi projetada para o Pólo Petroquímico do Nordeste com capacidade de 12.000 t / ano.

Com base em estudos disponíveis na literatura e somando-se as competências internas em operação e processo, que possibilitaram o desenvolvimento da cinética da reação através de reatores piloto, a Oxiteno introduziu uma importante modificação no sistema reacional.

Do processo original com dois reatores, passou-se a um sistema reacional otimizado com reator adiabático multi-estágios e resfriamento entre os estágios. Esta modificação demandou comprovações experimentais em escala piloto e foi implantada com total sucesso na nova unidade industrial. Este processo foi objeto da patente "PI 8003904", devidamente registrada no INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, em 1980.

A competência da Oxiteno em tecnologia de produção de Etanolaminas é reconhecida internacionalmente, com a sua inclusão, desde a década de 80, na conceituada publicação do SRI - *Stanford Research Institute* - como detentora de tecnologia, fato que rendeu o convite para concorrer a uma licitação internacional, de venda de *know-how* para o Irã, em 1992.

A Oxiteno foi vitoriosa nesta concorrência e logrou licenciar o seu processo de produção para uma unidade de 30.000 t/ano de Etanolaminas para a ARPC - Arak Petrochemical Company, empresa estatal petroquímica do Irã. O projeto foi concluído com inteiro sucesso e através do *know-how* fornecido pela Oxiteno, a ARPC construiu sua fábrica, que iniciou sua produção em 2000 com a assistência técnica da Oxiteno.

O sucesso da etapa inicial fortaleceu a convicção da empresa de que a Pesquisa e Desenvolvimento tinham significado importante e fundamental para a estratégia da empresa, de encontro à vontade em crescer dentro dos mercados de atuação e diversificá-los.

Domínio Tecnológico dos Catalisadores

A atividade em catálise e catalisadores concentra alta tecnologia, não sendo por acaso que são poucas as empresas no mundo que dedicam-se à esta atividade.

No Brasil, tomando-se como exemplo as empresas petroquímicas, embora sendo a área de catalisadores estratégica, o seu desenvolvimento é considerado um tabu, de difícil acesso, desencorajando-se iniciativas nesse sentido. Quase toda a necessidade em catalisadores é suprida via importações.

A Oxiteno desde cedo teve a consciência desta importância, visto ser o seu principal processo de produção, o de Óxido de Eteno, de natureza catalítica.

Como referência, mencionamos que o ganho de um por cento na seletividade do catalisador de síntese de Óxido

de Eteno pode representar para a empresa economias da ordem de milhões de dólares anuais.

Assim focada, a Oxiteno investiu no aprofundamento do conhecimento de seu processo catalítico de produção de Óxido de Eteno.

A Oxiteno realiza testes de catalisadores comerciais para a escolha da melhor alternativa para cada necessidade de suas diferentes plantas.

O estudo da catálise e do catalisador do processo de produção de Óxido de Eteno permitiu à Oxiteno a aquisição de conhecimentos fundamentais para o engajamento com sucesso nesta atividade.

Em paralelo, iniciava-se a fase da estruturação da Pesquisa e Desenvolvimento, para fazer frente a uma planta industrial a ser instalada em Alagoas para produção de Acetaldeído, Ácido Acético, Butanol e Acetato de Butila, via rota alcoolquímica.

Os frutos deste desenvolvimento foram preciosos e resultaram no desenvolvimento e produção dos catalisadores específicos de desidrogenação de Etanol a Acetaldeído e de hidrogenação de Crotonaldeído a Butanol, catalisadores estes que estão disponíveis para comercialização.

Outro desenvolvimento marcante foi o catalisador para a produção de metil-etil-cetona a partir da desidrogenação do Sec-Butanol. O projeto original previa a utilização de um catalisador importado, cujo tempo de vida era de seis meses, com dois ciclos de regeneração. No entanto, a Oxiteno decidiu pelo desenvolvimento do próprio catalisador, utilizando-o industrialmente desde a partida da planta em 1990. A versão atual, apresenta tempo de vida médio de 5 anos, alta seletividade e desempenho muito superior aos concorrentes internacionais.

Metodologia de Inovação em Catalisadores

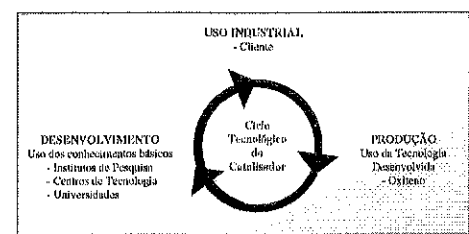
A experiência da Oxiteno como cliente/usuária e fabricante de catalisadores aliada à prática de parcerias constantes com Centros Avançados de Tecnologia e Universidades no desenvolvimento de tecnologia, permitiu a criação de uma metodologia interna de inovação dentro da atividade de catalisadores. Esta metodologia permite identificar oportunidades de mercado que estejam alinhadas às diretrizes estratégicas da empresa, estabelecer os programas de P&D requeridos, conduzi-los de forma sistemática e estruturada para gerar produtos competitivos do ponto de vista de: custo de produção, desempenho e inovação no meio, em relação ao estado da arte. Outros aspectos importantes são considerados na definição dos projetos de desenvolvimento de catalisadores, tais como: restrições técnicas, necessidades comerciais, detalhes jurídicos e ambientais.

Esta metodologia, reconhecida como instrumento fundamental para o desenvolvimento tecnológico, foi estruturada ao longo dos anos na Oxiteno e contempla as seguintes etapas:

Identificação e processamento de oportunidades de mercado inseridas no planejamento estratégico;
 Classificação e priorização de projetos;
 Análise preliminar de viabilidade e do potencial de geração de valor para os clientes;
 Projeto de P&D;
 Obtenção e análise de informações;
 Plano geral de experimentos;
 Experimentos em bancada, piloto e protótipos;
 Consolidação dos dados básicos de processo;
 Análise final de viabilidade técnica e econômica;
 Testes industriais.

Destaca-se ainda que, para a atividade em catálise é fundamental o trabalho em parceria com a participação de Centros Avançados de Tecnologia e com o próprio cliente usuário.

Os Centros Avançados trazem a contribuição do desenvolvimento com profundos conhecimentos, principalmente teóricos e o Cliente traz a experiência em processo e na utilização do catalisador. A Oxiteno com sua competência nesta área reúne os conhecimentos dos Centros Avançados com a experiência do Cliente e viabiliza o uso industrial.



Para os projetos de Pesquisa e Desenvolvimento da Oxiteno, sua metodologia de execução abrange desde a fase da pesquisa do estado-da-arte até a consolidação das informações suficientes para a sua implantação e exploração comercial.

Catalisadores: Uma Unidade de Negócios da Oxiteno

O negócio de catalisadores da Oxiteno está alinhado às metas estratégicas da empresa e engloba:

- a) Pesquisa e Desenvolvimento de novos catalisadores comerciais e para aperfeiçoamento dos processos internos da empresa.
- b) Atuação nos Mercados:
 - Catalisadores de Geração de Hidrogênio
 - Catalisadores de Hidrogenações e Desidrogenações
 - Regeneração *ex-situ* de catalisador de Hidrorrefino e de Metais Nobres
 - Prestação de serviços técnicos de caracterização e testes de desempenho

Conclusões

Ao longo dos anos os programas de Pesquisa e Desenvolvimento voltados ao desenvolvimento de processos, produtos e catalisadores renderam um acervo considerável, com muitos deles em plena operação industrial.

A Oxiteno investe atualmente em atividades tecnológicas cerca de 2% de sua receita anual, fortalecendo continuamente sua capacitação tecnológica em processos, desenvolvimento de novos produtos, aplicações e no serviço de assistência a seus clientes.

Participam desta atividade 117 de seus 902 funcionários. Em uma área construída de aproximadamente 2.000 m², junto à planta de Mauá, está instalado o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Oxiteno, com instalações dedicadas à Catálise.

Através de planejamento constante e gerenciamento de seus recursos, a Oxiteno tem alcançado sucessivos êxitos em sua atividade tecnológica.

Os seguintes fatos testemunham o acerto desta prática:
 Fabricação e Regeneração de Catalisadores;
 54% da produção atual advinda da efetiva implantação de projetos bem sucedidos em P&D e Engenharia;
 Disponibilidade de Tecnologias para licenciamento a terceiros;

Licenciamento efetivo da Tecnologia de Etanolaminas; 15 Patentes registradas, das quais 5 na área de catalisadores, com destaque para inovação do catalisador bifuncional para hidrodesulfurização e remoção do H₂S formado.

A harmonia entre competência interna, conhecimento científico, investimento em recursos de P&D e o foco no cliente confere competitividade, agilidade de resposta às mudanças de mercado e continuidade evolutiva.



In situ Spectroscopy for Characterizing Catalysts and Catalytic Reactions- Potential and Limitations in Catalyst Development

Johannes A. Lercher

Institut für Technische Chemie, TU München, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching, Germany
 Email: johannes.lercher@ch.tum.de

Resumo-Abstract

The lecture describes potential approaches to use *in situ* spectroscopy for catalyst characterization, which includes measurements under realistic reaction conditions. Practical examples illustrate, how this information is used for catalyst and process development.

Characterization and catalyst development

Over the years catalyst development has evolved from an apparent art to rational design. In the beginning seemingly accidental observations were the basis for catalyst discoveries. In most cases, however, the search for a particular catalytic material was also then rationally planned using the general chemical knowledge available, but the actual discovery was made by a screening study.

Probably the best documented example is the development of the ammonia synthesis catalyst led by Haber, Bosch and Mittasch. Between 1909 and 1919 more than 10000 tests with over 4000 catalysts were performed to find the optimum catalyst for industrial scale up of the process using for the first time teams specialists (1). It should be emphasized that the development has been an enormous success and still after 70 years of intense research basically the same iron based catalysts are used for ammonia synthesis that were originally selected.

The rapid development of physico-chemical tools to characterize the surface of solid catalysts (and, of course, also the chemical nature and structure of homogeneous catalysts) has led to a more detailed cognitive approach in developing and improving catalytic materials. Especially the combined use of computational chemistry and advanced physicochemical characterization allowed to swiftly explore structure-activity correlations (2,3). While most of the earlier studies were confined to determine adsorption structure and in some cases chemisorbed complexes, nowadays reaction pathways can be explored in detail using DFT methods and are in good agreement with earlier proposals (see for example the experimental

and theoretical results for the formation of dimethylether from methanol (4,5). This led from finding structure-activity correlations to make structure-activity predictions with practical impact.

Understanding reaction mechanisms

The mechanism of a catalyzed reaction is a hypothesis how a series of reaction steps occurs. It may be formulated in various levels of refinement of which the simplest is the description of the elementary reaction steps and the overall nature of the active site. The most sophisticated level is the description of a particular reaction in terms of reaction trajectories together with the reaction dynamics and the reaction kinetics along those trajectories and combined with the chemical nature, structure and dynamic variations of the involved catalytically active site. Understanding catalyzed reactions means at large to be able to test the reaction mechanism to the detail the mechanism has been proposed.

Approaches to characterize the catalyst in situ

Over the last decades we have learned that catalysts are dynamic systems that change markedly in surface chemical composition as well as in the structure as reactants/products interact with the surface. The experimental methods to describe these processes allow the local and the averaged description of the chemical nature and the structure of the catalyst and the catalytic site. The methods include tunneling and force microscopy, electron spectroscopy, *in situ* transmission

electron microscopy, high field MAS NMR spectroscopy and vibrational spectroscopy. The adaptation of these approaches to the challenges of measuring *in situ* may be demanding, but at large solutions have been proposed for most problems (e.g., 6).

Approaches to characterize catalyzed reactions

Understanding how the reacting substrate transforms is more complex and less straightforward to follow. Three approaches have emerged.

The *first* is to follow molecules collectively in equilibrium with the catalyst and compare their state qualitatively and quantitatively with and without catalyst using molecular spectroscopy. This can be done with modified reactors and exciting/practical results have emerged of the last two decades on this topic (e.g., 7). The difficulty is that even with the most sophisticated experimental techniques the strict boundary conditions of the reactor such as re-adsorption of products etc. confine insight into elementary steps to few examples. However, these studies provide surface coverages of the reactant and species and help so formulating the micro-kinetic equations.

The *second* approach is to define the state of the incoming molecule (knowing and varying parts of the partition function) and to monitor the partition function of the outgoing molecule. By this it is possible to analyze particular modes (translation, rotation, vibration) collectively and evaluate the importance for the catalytic path. The limitation here lies in the fact that all chemisorbed molecules equilibrate with the surface, so that the experiments can only help to understand the trajectory to the catalyst and from the catalyst, but it is not possible to overlay overall perturbations of the partition function on catalytic reaction trajectories tested.

The *third* approach is to follow single molecules upon a reaction path. Such attempts are certainly the most exciting as they give unprecedented insight in individual chemical and special reaction pathways. With small molecules this is at the moment confined to single crystal surfaces, while in biological systems the first experiments are reported that allow following the reaction pathway (not the individual chemical reaction steps) in real space (penetration of viruses through cell membranes).

After providing the conceptual framework the present lecture will be mainly focus on *in situ* characterizations of the catalyst and on characterizing the mobile phase according to the first approach using stationary and non-stationary kinetic methods combined with the appropriate spectroscopic techniques. The examples will include novel approaches to measure the transport of molecules

to catalytically active sites, sorption and transformation on these sites and using the spectroscopic product analyses in micropores and on surfaces to understand complex catalytic reactions. The limitations arising from the spectroscopic methods used will be outlined together with the specific examples.

References

1. D. Trimm, Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis, Vol. 1, 7, Dechema, Frankfurt, 1984.
2. G.N. Vayssilov, J.A. Lercher and N. Rösch, J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 8614.
3. M. Rep., E.A. Palomares, G.Eder-Mirth, J.G. van Ommen, N. Rösch and J.A. Lercher, J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 8624.
4. S.R. Blaszkowski and R.A. van Santen, J. Phys. Chem. B., **1997**, 101, 2292.
5. G. Mirth and J.A. Lercher, Stud. Surf. Sci. Catal., **1991**, 61, 437.
6. A. Jentys and J.A. Lercher, in "Introduction to Zeolite Science and Practice", H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jansen Eds., **2001**, p. 345, Elsevier Science B.V.
7. J. A. Lercher, V. Veeffkind and K. Fajcberg, Vibrational Spectroscopy, **1999**, 19, 107.

A

Abdel-Rehim, M.A.	243
Abreu, F.R.	740
Aguiar, M.R.M.P.	296
Aires, F.J.C.S.	836, 926
Akhmedov, V.M.	1095
Albornoz, A.	284
Albuquerque, A.	922
Alcantara, M.M.P.	144
Alcover Neto, A.	126
Almeida, M.B.B.	1145
Ait, B.D.F.	548
Alvarez, A.M.	884
Alvarez, H.M.	170
Alves, O.L.	878
Alves, T.L.	202
Amadeo, N.E.	648, 896
Amaral, M.C.	11
Amorim, S.Q.	33
Angarten, R.G.	1109
Antunes, O.A.C.	170, 461, 471
Appel, L.G.	160, 311, 317, 926
Aquino, G.L.B.	744
Aquino, J.M.F.B.	38, 59, 63
Aranda, D.A.G.	170, 216, 461, 471, 855, 943, 947
Araujo, A.S.	38, 59, 63, 902
Araujo, M.H.	799, 973
Araujo, M.P.	812
Ardisson, J.D.	999
Arroyo, P.A.	115
Assaf, E.M.	616, 627, 952
Assaf, J.M.	554, 616, 642
Augusto, C.C.C.	376
Avila, P.	963
Ávila, P.R.R.	548
Avillez, R.R.	43, 317
Azzellini, G.	816

B

Bähtz, C.	43
Balbich, I.M.	989, 1061
Baldanza, M.A.S.	335, 341
Barbero, F.	449
Barbosa, L.V.	735
Barbosa-Coutinho, E.	352, 1130
Barnabé, E.C.	983
Barros, H.J.V.	779
Basaldella, E.I.	632
Bastos, C.A.M.	548
Bastos, F.S.	28
Batista, A.A.	812
Batista, M.S.	616, 627, 952, 1016, 1022, 1027
Battistetti, M.A.M.	47
Becerra, A.M.	579, 637
Bengoa, J.F.	103, 884
Bentes Jr, A.M.P.	425
Bernardo-Gusmão, K.	762
Bertolini, J.C.	836
Bhering, D.L.	81, 87, 93
Bianchini, D.	665
Bidart, A.M.F.	166
Bittencourt, R.C.P.	543, 548
Bogado, A.L.	812
Bom, E.P.S.	947
Bombardelli, D.	574
Borges, A.P.S.	166
Borges, C.P.	352, 1130
Borges, L.E.P.	414, 425, 967
Borges, P.C.	16
Braga, E.A.	403, 692
Bragagnolo, G.M.	932
Brandão, S.T.	692, 713, 863
Braun, S.	1033, 1050
Bronger, R.P.J.	758
Budziak, S.S.	543
Bueno, J.M.C.	364, 387, 539, 590
Buffon, R.	748, 1109

C

Cadoni, M. 922
 Caetano, F.A. 785
 Cagnoli, M.V. 103, 884
 Calsavara, V. 47
 Câmara, L.D.T. 216
 Camorin, V.L.L. 243, 272
 Campos, J.D.R. 748
 Capaz, R.B. 254
 Carabineiro, S.A. 911
 Cardoso, D. 69, 109, 408, 437
 Cardoso, M.J.B. 1078
 Carloca, C.R.F. 175
 Carneiro, J.W.M. 461
 Carreño, N.L.V. 563, 1119
 Carvalho, C.E.G.C. 957
 Carvalho, C.F. 999
 Carvalho, L.M. 943, 947
 Carvalho, L.S. 443
 Carvalho, M.C.N.A. 397, 868
 Carvalho, M.E.M.D. 785
 Casagrande Jr, O.L. 670, 681, 696, 708, 723, 729
 Casagrande, A.C.A. 670
 Castro, D.P. 598
 Caumo, L. 735
 Celis, J.P. 896
 Cerqueira, H.S. 868, 1073, 1078
 Cervantes, G.G. 836
 César, D.V. 888
 Cesquini, R.G. 825, 830
 Chamberlain, O. 1145
 Cobo, A.J.G. 482
 Coelho, A.P.G. 28
 Coelho, F.S. 995
 Colpini, L.M.S. 983
 Comas, J. 648
 Consorti, C.S. 753
 Constantino, A.M. 170, 943
 Corma, A. 1
 Correa, M.L.S. 22, 687

Correia, D.R. 476
 Costa, A.F. 11, 1145
 Costa, D. 504
 Costa, F.G. 692, 713
 Costa, R.C.C. 995, 999
 Cruz, G.M. 522
 Cruz, M.H.C. 196
 Cukierman, A.L. 896
 Cunha, D.S. 522
 Cunha, G.A. 762
 Curi, R.B. 744

D

D'Angelo, M.A. 449
 Dallago, R.M. 1061
 Daltro, T.P.P. 687
 Damyanova, S. 364, 539, 590
 Dantas, S.C. 604
 Delichère, P. 836
 Dias, J.A.C. 554
 Dias, R. 604
 Dieguez, L.C. 260, 266, 323
 Diniz, A.F. 604
 Dockat, E.R. 803
 Domen, K. 893, 1141
 Domingos, D. 863
 Dupont, J. 488, 492, 753, 758, 767, 1101

E

Ebeling, G. 753
 Egues, S. 977
 Einloft, S. 740
 Eon, J.G. 254
 Esteves, A.M.L. 160

F

Fabris, J.D. 851, 963, 995
 Fajardo, H.V. 1119
 Faria, W.L.S. 943, 947
 Farias, A.M.D. 160, 926
 Faro Jr, A.C. 243, 254, 272, 376, 465

Felo, L.S.F. 937
 Fellenz, N. 884
 Fernandes Jr, V.J. 38
 Fernandes, A.M. 785
 Fernandes, F.B. 911
 Fernandes, J.D.G. 902
 Fernandes, L.D. 28, 33, 621
 Fernandez, R. 109
 Ferraz, S.G.A. 504
 Ferreira, C.M. 957
 Ferreira, G.L. 799, 973
 Ferreira, H.S. 1067
 Ferreira, J.A.M. 393
 Ferreira, J.M. 11, 1145
 Ferreira, Y.K. 300
 Fichtner, P.F.P. 488, 492
 Fígoli, N.S. 443
 Fiorentini, I. 53
 Fleming, F.P. 1125
 Fonseca, D.L. 504
 Fonseca, G.S. 492
 Fonseca, I.F. 911
 Fornés, V. 1
 Forrester, A.M.S. 231
 Frache, A. 922
 Fraga, M.A. 160, 311, 317, 926
 Franceschini, F.C. 660, 665
 Freixa, Z. 1135
 Fuentes, E.M. 284
 Fuentes, G. A. 1162
 Furlan, L.G. 729

G

Galland, G.B. 660, 665, 718
 Gallati, T.F. 812
 Gallegos, N.G. 103, 884
 Gallo, J.M.R. 6
 Gama, L.A. 999
 Garcia, T.V. 381
 Gaspar, A.B. 260, 266, 323, 476, 598

Gazola, F.C. 115
 Gheno, S.M. 590
 Gigola, C. 1061
 Gil, M.P. 681
 Gil, R.A.S.S. 226, 431
 Gomes Jr, M. 471
 Gomes, C.V. 522
 Gomes, E.L. 69, 109
 Gomes, M.F.P.A. 995
 Gómez, S. A. 1162
 Gonçalves, G.C. 115
 Gonçalves, J.A. 847
 Gonçalves, J.H. 115
 Gonçalves, R.G. 461
 Gonçalves, R.S. 1101
 González, M.G. 632
 Gonzalez, W.A. 226, 957
 Grau, J.M. 150, 211, 449, 455
 Greco, P.P. 660
 Guarino, A.W.S. 296
 Guedes, C.L.B. 932
 Guedes, C.M.M. 376
 Guimarães, A.L.G. 548
 Guimarães, M.J.O.C. 249
 Gusevskaya, E.V. 237, 779, 799, 847, 851, 873, 906

H

Hamú, E.H. 740
 Henriques, C.A. 190, 290, 1044
 Herbst, M.H. 358, 1125
 Hoffmann, R. 53
 Hoffmeister, C.R.D. 795
 Hori, C.E. 610, 937

I

Idemori, Y.M. 785
 Iriarte, M.E. 637
 Isel, F. 654

J

Jahn, S.L. 53
 Jardim, P.M. 43

Jordão, M.H. 408
 Junges, F. 723
K
 Keller, N. 370, 419
 Knapp, M. 43
 Kondo, J.N. 893
 Kozhevnikov, I.V. 237
 Kuhn, M.C.A. 870
 Kunrath, F.A. 708
L
 Laborde, M. 648
 Lachter, E.R. 166, 196, 222, 231
 Lago, R.M. 851, 917, 963, 973, 995, 999
 Lahitte, J.F. 654
 Lamy, C. 1150
 Lando, V.R. 767
 Langone, M.A.P. 790
 Lansarin, M. A. 574
 Lau, L.Y. 43, 1145
 Ledoux, M.J. 132, 370, 419
 Leitão, A.A. 254
 Leite, C.A.P. 590
 Leite, E.R. 563, 1119
 Leite, R.M. 498
 Lelis, F. 851, 995
 Leocadio, I.C.L. 1033, 1050
 Lercher, J. 1180
 Letichevsky, S. 311, 317
 Liegel, R.M. 816
 Lima Jr, E.B.L. 476
 Lima Jr, U.P. 53
 Lima, D.G. 740
 Lima, S.M. 642
 Linardi, M. 1105
 Lisboa, J.S. 584, 790
 Lobo, A.G. 610
 Longo, E. 563, 1119
 Lopes, A.L. 995
 Lopes, I.S. 381, 855

Loup, C. 762
 Loureiro, F.A.M. 1125
 Loureiro, S.R. 702, 718
 Lovato, M.E. 211
 Luna, A.E.C. 579, 637
 Luna, F.J. 156
 Lutz, P.J. 654
M
 M. L. Ferreira 702
 M.C. Basso 96
 Machado, G. 88
 Machado, N.R.C.F. 47, 989, 1004, 1055
 Maciel, A.P. 1119
 Magalhães, J.B.M. 28
 Mamedov, A.Kh. 1095
 Mandelli, D. 859
 Manuale, D.L. 449
 Marchese, J. 579
 Marchese, L. 922
 Marchetti, S.G. 103, 884
 Marchi, A.J. 449, 455
 Marichal, C. 132
 Marinkovic, B.A. 43
 Marifio, F. 648
 Marques, A.P.A. 803
 Marques, C.M.P. 364, 387, 590
 Marques, P. 855
 Martínez-Hernández, A. 1162
 Martins, L. 1022, 1067
 Martins, M.C.M. 53
 Martins, R.L. 335, 341, 414
 Matos, C.R.R. 156
 Matta, J. 132, 370, 419
 Mattos, L.V. 569, 610
 Mattos, M.C.S. 296
 Mattos, P.B. 888
 Mattos, T.L.P. 548
 Mauler, R.S. 696
 Mazzochim, L.F. 932
 Meigo, M.S. 808

Mello, L.F. 1010
 Melo, D.M.A. 59, 902
 Mendes, F.M.T. 329, 598, 735
 Meneghetti, S. P. 654
 Menezes, A.C.G. 202
 Menezes, S.C. 1145
 Menini, L. 851, 873
 Miguel, S.R. 516
 Monteiro Jr, N. 943, 947
 Monteiro, A.L. 767, 771, 775
 Monteiro, J.L.F. 75, 190, 202, 290, 425, 621, 1038, 1044, 1168
 Monteiro, R.S. 461
 Morales, M. 387
 Morgado Jr, E. 868
 Moro, C.C. 989
 Mota, C.J.A. 81, 87, 93, 138, 144, 166, 202, 207, 559, 1125
 Mota, F.F. 696
 Moura, A.G. 482
 Moura, F.C.C. 799, 973
N
 Napolitano, M.N. 604
 Nascimento, C.A.O. 820
 Nascimento, E. 785
 Nascimento, G.P. 548
 Nascimento, R.S.V. 222
 Nhut, J.M. 419
 Nobre, S.M. 771
 Nogueira, L. 166
 Noronha, F.B. 329, 414, 569, 584, 598, 610, 621, 937, 967, 1010
 Noronha, L.A. 559
 Nova, G.D. 855
 Nunes, D.L. 906
 Nunes, M.H.O. 97
O
 Oliveira Neto, A. 1105
 Oliveira, A.C. 22, 103, 278, 284

Oliveira, A.M. 989
 Oliveira, A.S. 1067
 Oliveira, B.N. 266
 Oliveira, C.R. 156
 Oliveira, E.R. 569
 Oliveira, H.M.T. 1073
 Oliveira, L.C.A. 917, 963, 995,
 Oliveira, P.G.P. 957
 Oliveira, S.J. 1067
 Oyama, S.T. 893
P
 Pacheco Filho, J.G. 820
 Padilha, J.C. 1101
 Pagani, A.S. 841
 Palella, B.I. 922
 Parera, J.M. 150, 211, 443
 Passamonti, F. 1089
 Passos, F.B. 381, 397, 569, 584, 855
 Pastore, H.O. 121, 922
 Pastura, N.M.R. 226
 Paula, S.L. 983
 Paulino, I.S. 6, 676
 Pedrosa, A.M.G. 38, 902
 Pedrosa, L.R. 820
 Peixoto, D.P.B. 202, 207
 Pereira, C.C.B. 790
 Pereira, C.C.M. 231
 Pereira, M.M. 358, 1073
 Pereira, R.E. 947
 Pereira, R.M. 973
 Pérez, C.A.C. 352
 Pérez, C.N. 190
 Perez-Lopez, O.W. 574
 Pergher, S.B.C. 1, 989
 Peruch, F. 654
 Pesant, L. 370
 Pham-Huu, C. 132, 370, 419
 Pleck, C.L. 211, 443
 Pimenta, R. 1145

Pinto, C.S. 767
Pinto, M.F.C. 414, 967
Pinto, R.R.C. 249
Pirone, R. 922
Polato, C.M.S. 1044
Probst, L.F.D. 563, 1119
Puente, G. 1089
Puzer, L. 471

Q

Quincoces, C.E. 632
Quintella, F.J. 93

R

Radhakrishnan, R. 893
Rajagopal, K. 216
Ramos, A.M. 911
Ramos, A.Y. 393
Rangel, M.C. 22, 103, 121, 278,
284, 431, 443, 878,
1067

Reau, R. 762
Reche, T.V. 627
Rego, C.E.E.L. 569
Reguera, F.M. 226
Reid, M.G. 222
Reis, S.C.M. 222
Resende, N.S. 306, 868, 977
Rigolet, S. 132
Riguette, B.A. 364, 387, 408, 590
Rinaldi, R. 825, 830
Rizzo, F. 43
Robles-Dutenhefner, P. 873, 906
Rocco, A.M. 1125
Rocha, A.B. 254
Rocha, A.S. 465
Rocha, Z.N. 713
Rodella, C.B. 1109
Rodrigues, A.C.C. 75, 290, 855, 1038,
1044
Rodrigues, C.E.C. 387
Rodrigues, C.P. 574
Rodrigues, E.L. 621

Roma, M.N.S.C. 522
Roncolato, R.E. 1038, 1078
Rosa, I.L.V. 803, 816
Rosa, R.G. 771, 795
Rosenbach Jr, N. 138, 144
Rubim, J.C. 740
Russo, G. 922

S

Saavedra, A. 43
Sales, A.S. 947
Sales, E.A. 403, 692
Salim, V.M.M. 306, 352, 888, 1130
Sampaio, C.M.S. 249
Sanchez, R.M.T. 632
Santana Neto, F. 543
Santana, V.S. 1004
Santos, A.C.B. 243
Santos, D.C. 22
Santos, D.C.R.M. 584
Santos, E.N. 190, 779, 799
Santos, F.A. 999
Santos, J.B.O. 347
Santos, J.H.Z. 660, 665, 670, 702,
718, 723
Santos, L.T. 358
Santos, M.S. 278
Santos, O.A.A. 983
Santos, R.C. 403
Santos, R.K.S. 616
Santos, T.S.M. 121
Sauer, J. 1157
Scarci, R. 1055
Scelza, O.A. 516
Scheeren, C.W. 488
Schmal, M. 97, 329, 335, 341,
397, 528, 533, 598,
868, 888, 977, 1010,
1033, 1038, 1050
Schripsema, J. 156
Schucharct, U. 6, 676, 808, 825,
830, 859
Sedran, U. 1089

Seman, M. 893
Sepulveda, J. 825, 830, 859
Shibata, M. 1055
Shimizu, K. 211
Silva, A.O.S. 38, 59, 63
Silva, A.R. 1125
Silva, C. 963
Silva, C.M. 943
Silva, C.N. 917
Silva, F.A. 610
Silva, G.F. 785
Silva, G.V.J. 744
Silva, J. 1145
Silva, J.F.C. 196
Silva, J.M.S. 859
Silva, K.A. 237
Silva, L.A. 999
Silva, M. A. 306
Silva, M.A.P. 476, 598, 790
Silva, M.I.P. 16, 311, 317
Silva, M.J. 851, 873
Silva, M.M. 744
Silva, P.P. 610
Silva, S.M. 758
Silveira, B.I. 175
Silveira, F. 702, 718
Silveira, P.B. 775
SImionato, M. 952
SImplicio, L.M.T. 713, 863
Skrobot, F.C.C. 803, 816
Soares, E.T. 53
Soares, J.B.P. 660
Soares, R.R. 604
Sousa, E.M.B. 906
Sousa, R.B. 510
Sousa-Aguiar, E.F. 11, 126, 207, 249,
559
Souza, A.G.F. 425
Souza, A.O. 878
Souza, C.D.D. 598
Souza, E.S.S. 926

Souza, H.P. 569, 610
Souza, K.R. 254, 272
Souza, M.I. 621
Souza, M.J.B. 38, 59, 63, 471, 902
Souza, M.M.V.M. 335, 341, 528, 533,
855
Souza, M.O. 735
Souza, M.O.G. 431
Souza, P.H.G. 170, 461, 947
Souza, R.F. 696, 708, 723, 729,
735, 762, 1101
Souza, T.R.O. 403
Speziali, M.G. 799
Spinacó, E.V. 1105
Sprung, R. 180, 184
Stedile, F.C. 665, 718
Strugo, M.C.A. 1115
Suarez, P.A.Z. 740

T

Tavares, T.T.R. 660, 665, 670
Teixeira da Silva, V. 97, 465, 498, 510,
621
Teixeira, S.R. 488, 492
Tellez, C.A. 317
Tessonier, J.P. 132, 419
Ticianelli, E.A. 616
Tolentino, H.C.N. 393
Trigueiro, F.E. 126, 957

U

Urquieta-González, E. 300, 1016, 1022,
1027, 1067
Urquiza, D. 579

V

Valdes, R.H. 471
Valença, G.P. 347, 841
Valentini, A. 563, 1119
Valle, M.L.M. 249
Van Leeuwen, P.W.M. 758, 1135
Vandersail, M.T. 1084
Vargas, S.P. 632
Vaz, A.P.M. 476

Veloso, C.O.	190, 1168
Vera, C.R.	211
Vieira, E.C.	943
Vieira, R.	370, 419
Vilas Boas, A.T.	461
Vilella, I.M.J.	516
Villanueva, S.B.L.	180, 184
Villaverde, M.S.	896
Villegas, R.A.S.	296
Vital, J.S.	911
Volta, J.C.	957

W

Wailau, M.	300
Watanabe, N.	393
Weinschutz, R.	1115
Winé, G.	132, 370
Wolke, S.I.	795

Y

Yori, J.C.	150, 449, 455
Yoshida, M.I.	999
Yoshioka, C.M.N.	437

Z

Zanini, M.L.	753
Zim, D.	767
Zonetti, P.C.	482
Zotin, F.M.Z.	126
Zotin, J.L.	376, 498, 504

RECENTES RESULTADOS DE PESQUISA 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Angra dos Reis, RJ
16 a 19 de setembro de 2003

PENEIRAS MOLECULARES

AR003	Distribuição de P e Al na Superfície de Zeólitas ZSM-5.....	1
AR004	Síntese de Filmes de Zeólitas ZSM-5 e Y sobre Membranas Cerâmicas.....	3
AR006	Efeito da Introdução do Lítio na Aromatização do n-Hexano sobre ZnHZSM-5.....	5
AR007	Catalisadores de Ferro ou Rutênio Suportado em Zeólita Beta.....	7
AR008	Butenes Dimerization by using a Beta-Zeolite Catalytic Membrane.....	9

CATÁLISE ÁCIDO / BASE

BR001	Catálise de Reações de Hidrofobização Parcial de Poli(Óxido de Etileno) - PEO.....	11
BR004	Hidroisomerização do n-Heptano e do n-Decano sobre Misturas Mecânicas de Pt/Al_2O_3 e Zeólitas H-Beta Modificadas com Fósforo.....	13
BR005	Transesterificação do Óleo de Soja via Catálise Ácida.....	15

ARGILAS, ÓXIDOS, HETEROPOLIÁCIDOS e SULFETOS

CR003	Preparação do TiO_2 Sulfatado via Sol-Gel – Caracterização por Métodos Espectroscópicos, BET e Atividade Catalítica Para a Reação de Isomerização do n-Hexano.....	17
CR004	Acidez de Catalisadores NiMoP Suportados sobre Diferentes Óxidos Mistos: Caracterização por Quimissorção de Piridina e Termodesorção de n-Propilamina e Correlação com a Atividade de Desalquilação do Cumeno.....	19
CR005	Photoactivity and Characterization of Nanosized Sol-Gel TiO_2-ZrO_2 Mixed Oxides.....	21

CATALISADORES METÁLICOS

DR001	Caracterização de Catalisadores de Cu/ZrO_2	23
DR004	Caracterização de um Novo Catalisador de Pentóxido de Níobio Suportado em Sílica-Alumina.....	25

HIDROGENAÇÕES

ER002	Catalisadores Suportados para Hidrogenação do Adipato de Dimetila.....	27
-------	--	----

REFORMA / GTL

FR001	Deposição de Carbono e Estabilidade dos Catalisadores de Ni-La/ Al_2O_3 para Reforma a Vapor de Metano.....	29
FR002	Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores de $Pt/CeO_2-Al_2O_3$	31
FR003	Síntese Direta do Dimetil Éter - Avaliação Preliminar de Catalisadores.....	33

CATÁLISE HOMOGÊNEA / BIFÁSICA

HR001	Atividade Catalítica do Complexo fac-[RuCl ₂ (DMSO) ₃ (DMSO)] em Polimerização via Metátese	35
HR002	Atividade do Complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip)] em Polimerização via Metátese e Influência dos Sais CuCl ₂ e NBu ₄ ClO ₄ como Aditivos	37

OXIDAÇÕES

JR001	Reação de Oxidação do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III)	39
JR003	Oxidação do Cicloexano Utilizando como Catalisador o Complexo [Fe ^{III} (Salen)Cl] Livre e Encapsulado em Zeólita Y	41

CATÁLISE AMBIENTAL

KR001	Perovskitas para Combustão do Metano	43
KR002	Combustão de Material Particulado Diesel com Catalisador Mo/Al ₂ O ₃ . Investigação das Espécies Catalíticas Ativas	45
KR003	Selective NO-C ₃ H ₈ Reduction in Oxidizing Media over Bimetallic Pt-Pb/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ Catalysts: Lanthanum Oxide Effect in Selectivity	47

OUTROS

MR002	Craqueamento de Metano sobre Catalisadores de Níquel	49
-------	--	----



Distribuição de P e Al na superfície de zeólitas ZSM-5

Mauri José Baldini Cardoso^(a), Lam Yiu Lau^(b), José Marcos Ferreira^(a)

Petrobras, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, ^(a) Química e ^(b) Tecnologia em FCC, Ilha do Fundão, Quadra 7, 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: mauri@cenpes.petrobras.com.br

Introdução

A distribuição de alumínio na rede de zeólitas ZSM-5 é importante para determinar sua seletividade em reações catalíticas⁽¹⁾. Dependendo das rotas de síntese podem-se obter partículas homogêneas ou com a superfície rica em sílica ou alumina⁽²⁾. Ao se controlar as condições de calcinação a vapor pode-se observar enriquecimento superficial de alumina fora da rede⁽³⁾. Através da introdução de fosfato em zeólitas ZSM-5 pode-se modificar sua atividade e seletividade^(4,5). Em geral, a distribuição das espécies PO₄ depende da zeólita e de suas condições de preparação⁽⁶⁾. No caso de aplicações para a produção de olefinas, a presença de fosfato durante a calcinação a vapor resulta em estabilização da zeólita ZSM-5 com respeito a desaluminização e retenção de seus sítios ativos⁽⁷⁾. O tratamento a altas temperaturas gera alumina fora da rede e várias fases de AlPO₄ e pode promover a redistribuição das espécies de fosfato. A composição superficial de zeólitas modificadas com fósforo pode fornecer indícios do mecanismo de estabilização e das propriedades da zeólita. Foram estudadas neste trabalho duas zeólitas comerciais com razão sílica/alumina similares mas com tamanho de cristais diferentes, com o objetivo de obter informações acerca da distribuição de espécies PO₄ em função de tratamentos térmicos típicos e da diferença entre as zeólitas.

Experimental

Foram estudadas como recebidas e após pré-tratamentos, duas zeólitas ZSM-5 comerciais com tamanhos de cristal 0,3 μm e 3,0 μm. O fosfato foi introduzido nas zeólitas através de procedimento conhecido da literatura⁽⁸⁾ onde foi adicionado em uma suspensão da zeólita sob agitação uma quantidade adequada de H₃PO₄, a amostra foi seca durante a noite e então calcinada a 600 °C por 1 h.

As medidas XPS foram obtidas com um espectrômetro VG Escalab MkII à pressão base de 10⁻⁹ mbar usando raios X de uma fonte Al Kα não monocromatizada. A energia de passagem do espectrômetro foi mantida em 50 eV. As intensidades dos picos XPS foram calculadas a partir de suas áreas e normalizadas pelo livre caminho médio dos elétrons, função transmissão do espectrômetro e seção de choque de cada orbital⁽⁹⁾. Foi adotado como referência de energia de ligação o valor 284,5 eV, assumido para o orbital C 1s, obtido de carbono residual presente na superfície das amostras.

O excesso de alumínio presente na superfície (Al s_{excesso}) foi estimado com a hipótese de que não existe gradiente de composição de Si nos cristais estudados. Ainda, foi considerado que as amostras possuem alumina fora da rede, como mostram os resultados de Al MAS-NMR. Desta forma:

$$Al\ s_{excesso} = (Al\ s_{XPS} - Al\ b) = (Al\ f + Al\ NFA)\ s - (Al\ f + Al\ NFA)\ b \quad [1]$$

Assumindo que não existe gradiente de alumina fora da rede temos que:

$$Al\ s_{excesso} = Al\ NFA\ s - Al\ NFA\ b \quad [2]$$

onde *s* e *b* denotam a superfície e o volume das amostras, *F* simboliza os átomos de alumínio na rede e *NFA* as outras espécies de alumínio, incluindo em particular todas as fases AlPO₄. O termo denominado *excesso de alumínio na superfície* traz informações acerca da migração das espécies fora da rede.

Resultados e Discussão

Amostras como recebidas e após calcinação

Pode-se observar nas amostras modificadas sem fosfato (Tabela 1) que a superfície já está enriquecida em alumínio em ambas as zeólitas como recebidas, as duas

com enriquecimento superficial semelhantes. Após a calcinação, observou-se um pequeno decréscimo deste enriquecimento, indicando o retorno de algumas espécies para o interior do cristal. Análises do Al²⁷ por MAS-NMR, não mostradas neste trabalho, indicam a presença de alumina fora da rede em ambas as amostras.

Tabela 1. Amostras como recebidas e após calcinação.

ZSM-5	P ₂ O ₅ %	Concentração Superficial			
		SAR _s	% P ₂ O ₅	Al s _{exterior}	Al s
TC 0,3	0	18,1	-	1,2	3,5
TC 0,3-C-0	0	20,2	-	1,0	3,2
TC 0,3-C-2	2	22,5	4,2	0,7	2,8
TC 3,0	0	14,0	-	2,3	4,6
TC 3,0-C-0	0	20,0	-	0,7	3,3
TC 3,0-C-2	2	17,0	6,7	1,3	3,6

TC = 0,3 ⇔ SAR = 30 - TC = 3,0 ⇔ SAR = 27
 TC = tamanho de cristal (SEM, nm)
 C = calcinado (600 °C, 1 h)
 S = calcinado a vapor (800 °C, 5 h)

Nas amostras modificadas com fosfato pode-se observar um enriquecimento superficial de espécies de fósforo (P₂O₅). A amostra com maior tamanho de cristal mostrou um enriquecimento maior que o verificado naquela com menor tamanho de cristal. A modificação com fosfato não afetou significativamente a distribuição de espécies de alumínio. A distribuição de espécies de alumínio parece pouco afetada pelas modificações induzidas pelo fósforo. A pequena variação na distribuição de Al indica que as espécies de fósforo não permanecem somente na superfície externa dos cristais, mas também interagem com as espécies de alumínio no interior dos cristais e formam espécies AlPO₄.

Efeito da calcinação a vapor

A calcinação a vapor causou um enriquecimento superficial em alumínio (SAR_s) e uma pequena concentração extra (Al s_{exterior}) de Al na superfície (Tabela 2). Este enriquecimento diminuiu com o aumento das espécies de fósforo. A adição de 2 % de P₂O₅ não causou efeitos observáveis. A quantidade de espécies de fósforo presentes na superfície (P₂O₅) aumentou com o aumento do teor total de P nas amostras. O enriquecimento superficial em termos da diferença entre o teor das espécies presentes na superfície e no volume das amostras (P₂O₅(s,m)) manteve-se praticamente constante, em torno de 5 %. Estes resultados parecem indicar um mecanismo que após acumular uma certa quantidade de espécies de fósforo na superfície, os teores adicionais introduzidos são forçados a migrar para o interior do cristal. Assim, a concentração de P na superfície com relação ao teor total (P/P_{total}) decresce com o aumento do teor total de P₂O₅.

Tabela 2. Composição superficial após calcinação a vapor.

ZSM-5	SAR _s	Al s	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ (s,m) %	P/P _{total}
TC 0,3-S-0	7,5	5,9	-	-	-
TC 0,3-S-2	7,1	5,8	7,6	5,6	3,7
TC 0,3-S-5	9,5	4,1	10,2	5,2	2,0
TC 0,3-S-8	13,9	2,2	13,0	5,0	1,6
TC 3,0-S-0	7,9	5,3	-	-	-
TC 3,0-S-2	7,5	5,3	7,6	5,6	3,4

O decréscimo do enriquecimento superficial de espécies de Al em função do teor total de P fornece outro suporte para a função das espécies PO₄ durante a calcinação a vapor. Estas espécies retardam o próprio processo de desaluminização ou retardam a migração do alumínio fora da rede formado durante a desaluminização.

Conclusões

O enriquecimento de espécies PO₄ e Al, em função da calcinação e da calcinação a vapor, observados por XPS, indicam dois aspectos importantes do modelo de estabilização de zeólitas P-ZSM-5: a) A introdução de fosfato não provoca mudanças na distribuição de Al, indicando que as espécies de fosfato penetram no cristal e encontram no seu interior espécies de Al para se associarem e b) A redução do enriquecimento superficial de Al sugere que as espécies PO₄ retardam a formação e a migração de espécies de alumínio fora da rede.

Referências Bibliográficas

- D. Barthomeuf, *Studies Surf. Sci. Catal.*, 5(1980)55; J. Wei, *J. Catal.*, 76(1982)233; D.H. Olson et al.; *ACS Series* 248(1984)275.
- A. Hughes et al.; *J. Catal.* 80 (1983) 221- 227.
- K. Zhang et al., *Chinese Chemical Letters*, 9 (1998) 397.
- S.A. Butter et al.; US 3972832 (Mobil) and W.W. Kaeding et al.; *J. Catal.*, 67 (1981) 159; 68 (1981) 392; 76 (1982) 418.
- J.C. Vedrine et al., *J. Catal.* 73 (1982) 147.
- W.W. Kaeding and S.A. Butter, *J. Catal.* 61 (1980) 155, e H. Vinek et al., *J. Catal.* 115 (1989) 291.
- J. Caro et al., *J. Catal.*, 124 (1990) 367.
- T.F. Degnan et al., *Micro. & Meso. Mat.* 35 (2000) 245.
- WO 01/38460, E.T. C. Vogt, A. R. Quinones, P. O'Connor.
- G. Lischke, et. Al., *J. Catal.*, 132 (1991) 229.
- Cardoso, M.J.B.; Eds. Cardoso, D., Jordão, M. H., Machado, F.; *Cyted/CNPq/UFSCar*; (2001) 170-200.



Síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre Membranas Cerâmicas

Maria do Socorro Ferrelra dos Santos¹, Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹, Hélio de Lucena Lira², André Bazante³

¹ UFPG/CCT/DEQ - Avenida Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, CEP: 58109 - 970 Campina Grande - Paraíba Tel: (83) 310 1113 Fax: (83) 310 1118. E-mail: meiry@deq.ufpb.br

² UFPG/CCT/DEMA - Avenida Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, CEP: 58109 - 970 Campina Grande - Paraíba Tel: (83) 310 1113 Fax: (83) 310 1118.

³ UFPE/CCT/DF - Av. Professor Luiz Freire, s/n Cidade Universitária, 50670-901, Recife-PE, Te.: (81) 3271.8450 Fax (81) 3271.0359

Introdução

Nos últimos anos, membranas e processos de separação envolvendo membranas deixaram de ser apenas uma ferramenta de laboratório para serem aplicadas como processos industriais com um considerável impacto técnico e industrial [1].

As propriedades específicas das zeólitas juntamente com as propriedades de separação das membranas têm despertado interesse para pesquisas no futuro. As propriedades atrativas inerentes das zeólitas explicam porque a preparação e aplicação das membranas é um assunto de intensivas pesquisas [2-3-4].

Atualmente existe um interesse crescente no estudo dos métodos de preparação de filmes zeolíticos devido a sua aplicação no design de reatores químicos que utilizam catalisadores. Este tipo de catalisadores é muito útil quando se deseja trabalhar com uma queda de pressão mínima [5].

O objetivo deste trabalho é estudar a formação de filmes zeolíticos sobre membranas cerâmicas. A metodologia utilizada foi a síntese "in situ". As caracterizações realizadas foram difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura

Experimental

Síntese das membranas zeolíticas Y

A membrana utilizada como suporte foi preparada no laboratório sendo uma membrana de alumina anódica da

whatman, com 0,02 micrômetros de poro e 25 milímetros de diâmetro.

Como fonte de silício foi utilizada Sílica Aerosil. Como fonte de alumina Aluminato de Sódio. A sílica aerosil foi adicionada lentamente a solução de hidróxido de sódio e em seguida a amostra permaneceu envelhecendo por 24 horas com agitação. Em seguida foi adicionada a esta solução envelhecida a solução de aluminato de sódio, homogeneizando-se bastante até se obter um gel uniforme de coloração branca. Mais 24 horas de envelhecimento.

O gel foi transferido para um Becker de teflon, e em seguida, adicionada a membrana. O cadinho de teflon foi inserido em autoclave de aço inoxidável. A autoclave foi colocada em estufa a temperatura de reação de 95°C, sem agitação, durante 72 horas.

Síntese das membranas zeolíticas ZSM-5

A membrana utilizada como suporte foi à mesma utilizada na síntese da membrana zeólita Y.

Utilizou-se como fonte de alumínio (sulfato de alumínio + água destilada) e como fonte de silício (silicato de sódio + água destilada).

Adicionou-se o direcionador tetrapropilamônio à fonte de alumínio e obteve-se uma nova solução (direcionador + fonte de alumínio) sob agitação. Após a homogeneização desta solução, a mesma foi lentamente adicionada à uma fonte de silício. O pH da mistura resultante foi abaixado pela adição lenta de ácido sulfúrico concentrado.

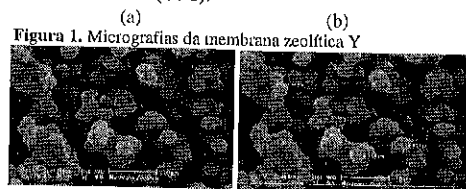
O processo de cristalização foi semelhante ao utilizado na preparação da membrana zeolítica Y. A referida membrana permaneceu na estufa a 170°C, por 48 horas.

Os sólidos obtidos foram lavados e secos à temperatura ambiente. Foram realizadas caracterizações através das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 1 apresenta as micrografias da membrana zeolítica Y durante 72 horas de reação com aumento de 2560 (a e b).



Na figura 1 (a e b) verifica-se a morfologia do material e também a presença de partículas pequenas, da ordem de 3,54 µm. Observa-se também agregados uniformes.

Na figura 2 pode-se observar as micrografias da membrana zeolítica ZSM-5 para 48 horas de reação com aumento de 20X (a) e 10000 (b).

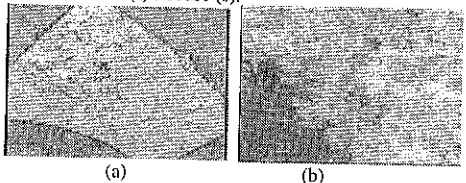


Figura 2. Micrografias da membrana zeolítica ZSM-5

Observa-se que existe um filme de zeólita ZSM-5 sobre a membrana de alumina anódica.

Difração de Raios-X

A figura 3. apresenta o difratograma da membrana de alumina anódica ZSM-5, evidenciando os picos são característicos da zeólita Y.

A Figura 4 apresenta o difratograma da membrana de

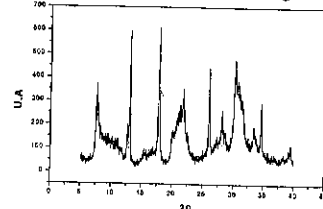
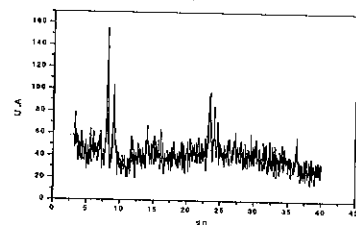


Figura 3. Difratograma de raios-X da membrana de alumina anódica Y.

Recentes Resultados de Pesquisa
12º Congresso Brasileiro de Catalise

alumina anódica ZSM-5, evidenciando um material cristalino.

Figura 4. Difratograma de raios-X da membrana de alumina anódica ZSM-5.



É possível verificar a partir dos resultados apresentados que a membrana de alumina anódica ZSM-5 é um material cristalino.

Pode-se observar a partir dos dados obtidos que a membrana de alumina anódica Y é um material cristalino, com picos característicos da alumina, da zeólita Y e da membrana zeolítica Y.

Conclusões

Após o estudo da Síntese de filmes de zeólitas Y e ZSM-5 sobre Membranas Cerâmicas foi possível verificar que:

Através da DRX, foi possível identificar as fases das zeólitas fases das zeólitas puras, da membrana pura e da membrana zeolítica.

A partir da microscopia eletrônica de varredura observou-se a morfologia dos cristais e uma camada irregular das zeólitas sobre as membranas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pelo PIBIC/CNPq.

Referências Bibliográficas

- H.P. Hsieh, Inorganic Membranes for Separation and Reaction, Elsevier, 1996.
- M. Lovallo, A. Gouzinis, & M. Tsapatsis, (1993) J. Cryst. Growth, 1993, 128, 1150.
- M. Noack, P. Kölsch, D. Venzke, P. Toussaint, & J. Caro, (1994) Microp. Mater., 1994, 3, 201.
- P. Kölsch, D. Venzke, M. Noack, P. Toussaint, J. Caro, J. Chem. Commun. (1994) 2491.
- J.A. Moulinj, A. Stankiewicz (Ed), ICOSCAR - 1, Catal. Today 69, 17, (2001).



Efeito da introdução do lítio na aromatização do n-hexano sobre ZnHZSM5

Roberto Carlos Pontes Bittencourt¹, Grazielle Pereira do Nascimento¹, José Carlos Pinto²

1- PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e processos especiais

2- Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro

*Cidade Universitária Q.7 - Ilha do Fundão - CEP 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ rcartospb@cenpes.petrobras.com.br

Introdução

A aromatização de parafinas e olefinas leves tem sido bastante estudada como uma possível rota de valorização de correntes de refinaria. Os catalisadores mais utilizados são zeólitas, especialmente a HZSM5, promovidas por vários elementos como a Pt, Zn, Ga, Cu, Ni ou Ag, sendo que o Zn e o Ga proporcionam os melhores rendimentos em aromáticos (1). Por sua vez, o papel da acidez tem sido pouco investigado. Choudray e colaboradores com base no estudo da aromatização de heptano (2), propeno (3) e propano (4) sobre Ga/HZSM5 e H-galossilicatos, concluíram que uma elevada acidez protônica, favorece a seletividade para compostos aromáticos. O presente trabalho investiga a aromatização do n-hexano sobre ZnHZSM5, modificada por Li, de forma a conhecer melhor o papel da acidez sobre a atividade e a seletividade.

Experimental

Uma amostra de zeólita NH₄-ZSM5 comercial, com razão Si/Al=26,5, foi calcinada ao ar estático em leito fino (<0,5 mm) por 450°C e 16 horas, com programação de temperatura de 1°C/min para a obtenção da forma ácida HZSM5. A forma Li-HZSM5 foi obtida após 4 trocas iônicas sucessivas da amostra HZSM5, sob refluxo, com solução aquosa 1 M de LiNO₃ (VETEC) e razão massa da solução/massa da zeólita de 10. As formas Zn-HZSM5 e Zn-Li-HZSM5 foram obtidas por troca iônica das amostras HZSM5 e Li-HZSM5, respectivamente, com solução aquosa de Zn(NO₃)₂·6H₂O (Merck) à temperatura ambiente por 2 horas, seguido da evaporação (impregnação) por 1h de forma a se ter um teor de Zn de 1%p/p. As amostras foram então secas à 150°C por 30 minutos e a seguir calcinadas em ar estático à 550°C por 4,5 horas.

O craqueamento do n-hexano (Aldrich) foi realizado em unidade de micro-atividade operando à pressão atmosférica, com temperaturas de 430°C, 450°C e 480°C

conforme procedimento descrito anteriormente (5). A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1º ordem. As curvas de iso-conversão foram obtidas pela variação da velocidade espacial e ajustadas por polinômio de 2º grau. A estimativa de parâmetros foi realizada através do procedimento MAXMOD do programa ESTIMA(6).

As caracterizações foram efetuadas por difração de raios X, adsorção-dessorção do nitrogênio (BET) e fluorescência de raios X.

Resultados e Discussão

A modificação da zeólita HZSM5 com lítio não ocasionou variações significativas nas propriedades texturais (tabela I) ou na distribuição de produtos do craqueamento do n-hexano (tabela II), ocasionando, no entanto, a redução da atividade, provavelmente devido à redução da acidez.

A introdução do zinco da zeólita HZSM5 trouxe os efeitos já reportados anteriormente na literatura (5,7) de redução da seletividade para intermediários olefinicos e o conseqüente aumento da seletividade para formação de compostos aromáticos (figura I e tabela II). A zeólita contendo Zn e Li apresentou um significativo aumento da formação de compostos aromáticos e uma redução da formação de parafinas leves (etano, propano e butanos) (tabela II).

Tabela I. Propriedades dos catalisadores estudados

	HZ	Li-HZ	Zn-HZ	Zn-Li-HZ
Área total (m ² /g)	378	371	371	356
Área micro. (m ² /g)	364	351	348	356
V. micro poros (cm ³ /g)	0.172	0.167	0.167	0.159

Obs: Z=ZSM5 para simplificação de notação na tabela

Recentes Resultados de Pesquisa
12º Congresso Brasileiro de Catalise

Tabela II. Resultados do craqueamento do n-hexano a 450°C

	HZ	Li-HZ	Zn-HZ	Zn-Li-HZ
Kapp (ml/gc.min)	457	40	291	23
E (cal/mol)	9249	n.d.	13213	30832
Conversão (%)	20.3	20.5	25.8	17.3
Seletividade (%pp)				
Metano	1.0	0.8	1.0	1.0
Eteno	8.9	7.9	10.1	12.3
Etano	6.5	6.7	6.0	3.3
Propeno	27.6	28.6	20.8	25.2
Propano	26.5	27.5	29.9	9.5
Butanos	9.1	8.4	10.5	5.0
Butenos	13.2	13.6	9.1	14.8
C5+	5.4	5.7	4.8	2.9
Aromáticos	1.8	0.7	7.9	26.1

Obs: Z=ZSM5 para simplificação de notação na tabela; Kapp = constante aparente da taxa de craqueamento do n-hexano a 450°C; E = energia de ativação aparente determinada no intervalo de 430°C a 480°C; desvio padrão médio de 10% para os valores de seletividade.

Os resultados podem ser racionalizados considerando-se o mecanismo de reação. Existem numerosas evidências de que a aromatização de parafinas e olefinas sobre HZSM5 promovidas por compostos de Ga e Zn, procede segundo um mecanismo bifuncional (ex:7), com a formação de compostos aromáticos podendo ocorrer nos sítios dos promotores por desidrogenação de compostos intermediários, ou por transferência de hidrogênio nos sítios ácidos [ex:1-5,7]. A formação de compostos aromáticos via reações de transferência de hidrogênio, e as reações de craqueamento de intermediários olefinicos, ambas ocorrendo sobre os sítios ácidos, são reações indesejáveis, pois contribuem para a redução da seletividade para compostos aromáticos, devido à formação de parafinas leves. A distribuição de produtos pode então ser explicada, considerando-se que sobre Zn-LiHZSM5, o mecanismo de formação de compostos aromáticos por transferência de hidrogênio é desfavorecido comparativamente com o mecanismo de via desidrogenação. Condizente com esta proposta, se observa o aumento da energia de ativação aparente sobre Zn-LiHZSM5, sugerindo mudança no mecanismo de reação (tabela II). O lítio estaria tendo portanto o papel de ajustar a acidez da zeólita permitindo uma maior seletividade para compostos aromáticos. Resultados semelhantes já haviam sido reportados por um dos autores utilizando o lantânio (La), como modificador da acidez de Zn-HZSM5 (5).

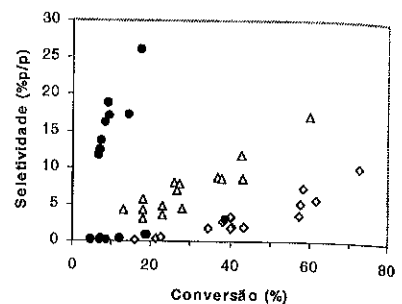


Figura I. Seletividade para a fração aromática na conversão do n-hexano a 450°C e 1 atm.

Conclusões

A modificação da zeólita HZSM5, pela introdução de lítio, permite obter uma maior seletividade de compostos aromáticos na conversão de parafinas sobre Zn-HZSM5.

Referências Bibliográficas

1. M.S. Scurrel, *Applied Catalysis*, 1987, 32, 1.
2. V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla e S. Banerjee, *Microp. and Mesoporous Materials*, 2003, 57, 317.
3. V.R. Choudhary, D. Panjala e S. Banerjee, *Applied Catalysis A: General*, 2002, 231, 243.
4. V.R. Choudhary, K. Mantri e C. Sivadinarayana, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37, 1.
5. R.C.P. Bittencourt, Anais do 8º Congresso Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo - RJ, 1995, Vol. 2, 311.
6. F.B. Noronha, J.C. Pinto, J.L. Monteiro, M.W. Lobão e T.J. Santos., Internal Report. PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
7. J. Kanai e N. Kanata, *Journal of Catalysis* 1988, 114, 284.



Catalisadores de ferro ou rutênio suportado em zeólita Beta

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral*¹, Cassandra Lucia Queiroz da Silva², Maria Wilma N. C. Carvalho³.

Rua Manoel Guimarães de Morais, Nº 882, Bodocongó, Campina Grande-PB, rucilana@hotmail.com/ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise orientandos^{1,2}, orientadora³.

Introdução

As zeólitas são minerais tecnologicamente importantes e que encontram aplicações em uma série de processos químicos. Sua vasta utilização em petroquímica, na adsorção e na indústria de detergentes tem impulsionado a pesquisa desses materiais a um ponto nunca antes imaginado pelos pioneiros no campo.

O uso da zeólita Beta (BEA) vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado (2) que esta zeólita produz mais olefinas na conversão de frações de GLP e um maior rendimento relativo de isobutano que as zeólitas convencionais.

Este trabalho tem como objetivos: sintetizar a zeólita Beta com TEA₂O/Al₂O₃=12,5, utilizando hidróxido de tetraetilamônio como fonte direcionadora; realizar um estudo sobre as diversas condições de troca iônica do sódio por ferro e rutênio utilizando o Nitrato de Ferro e o Cloreto de Hexamino Rutênio como soluções trocadoras.

Experimental

Preparação do catalisador.

Todas as sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C, com 4 dias de cristalização. A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CARVALHO (3). Foram utilizados os reagentes: Sílica amorfa aerogel; Aluminato de Sódio, Hidróxido Tetraetilamônio 20% aquoso.

O gel foi preparado a partir das seguintes quantidades: (1) 8,4702g (H₂O), (2) 1,5144g (NaCl), (3) 0,4884g (NaAlO₂), (4) 47,7428g de TEOAH, (5) 7,7844g (Sílica). Obcecendo-se à ordem de numeração, misturou-se os reagentes. Obtendo-se 66g de gel. Onde este foi colocado na estufa em dois autoclaves (cada um com 33g de gel).

Ao término do tempo, as amostras foram centrifugadas, para favorecer a separação e foi adicionado solução saturada de NaNO₃ quente para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água. Os sólidos foram secos a temperatura ambiente.

Troca iônica

Para a troca iônica do sódio por ferro e rutênio, utilizou-se as amostras na forma sódica e não calcinadas, foi adicionado a zeólita Beta 20ml de [Fe(NO₃)₃ * 9H₂O] e 100ml de soluções de [Ru(NH₃)₆Cl₂] ambas a 0,002M e sob agitação constante, foram realizadas trocas a 25°C por um período de 4 horas e 24 horas respectivamente.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X (DRX).

A partir dos difratogramas (Figura 1) observa-se que o material apresenta uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

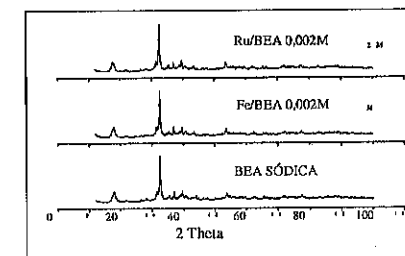


Figura 1 - DRX da zeólita Beta sódica e trocada com Ferro e Rutênio ambos a 0,002M.

Através das análises por difração de raios-X, foi observado que não houve alteração na cristalinidade da

amostra após a troca do sódio por ferro e rutênio, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Isto comprova que, provavelmente, todo o ferro e rutênio trocados estão compensando a carga deixada pelo sódio e não estão em outra fase. Resultados equivalentes foram encontrados por SILVA(4).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Através das micrografias das zeólitas Beta original (Figura 2) e trocadas (Figuras 3 e 4) foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de 0,5µm. Observa-se também não houve alteração no tamanho das partículas.

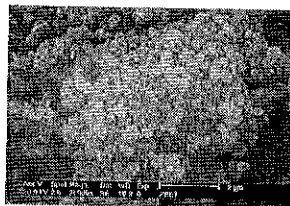


Figura 2 – MEV da BEA Sódica



Figura 3 – MEV da BEA trocada com ferro a 0,002M

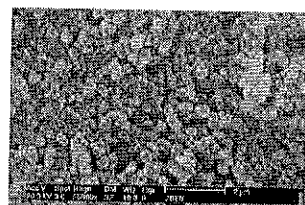


Figura 3 – MEV da BEA trocada com rutênio a 0,002M

Conclusões

A análise de Difração de Raios-X, confirmou que as amostras sintetizadas em laboratório apresentaram uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta. Não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por ferro e rutênio, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta,

Isto comprova, ainda, que todo o ferro e rutênio trocados estão compensando a carga deixada pelo sódio e que o mesmo não está na rede cristalina.

Observando as imagens do MEV, podemos constatar que a morfologia das partículas da zeólita Beta apresenta-se de forma ligeiramente uniforme, com partículas de tamanho médio de 0,5µm.

Observou-se, a partir das análises de sódio por espectroscopia de absorção atômica, redução de 95% do teor de sódio da amostra original – sódica em relação às amostras trocadas por ferro e rutênio.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao CT-PETRO.

Referências Bibliográficas

1. F. J. Luna, e U. Schuchardt, "Modificação em Zeólitas para o Uso em Catálise", Química Nova, 2001, Vol. 24, N.º 6, 885 – 892.
2. A. Corma, V. Fornés, J. B. Montón e A. V. Orchillés, "Catalytic Activity of Large-Pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y Zeolites", Journal of Catalysis, 1987, 107, 288 – 295.
3. M. W. N. C. Carvalho, D. Cardoso, "Efeito do teor de direcionador TEA⁺ nas propriedades da zeólita Beta", Tese de Doutorado, São Carlos, UFSCar, 1996.
4. M. A. Silva, F. Passos e M. Schmal, in Anais do, 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 2001, 911 - 915.



Butenes Dimerization by using a Beta-Zeolite catalytic membrane

Angeles Mantilla-Ramírez¹, Miguel Torres-Rodríguez², Lidya López-Pérez³, Gerardo Ferrat-Torres¹ and Mirella Gutiérrez Arzaluz²

¹ Programa de Tratamiento de Crudo Maya, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas 152, 07730, México, D.F.

² Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, 02200 México D.F. mmantill@imp.mx

Introduction

Oligomerization of light olefins within the range C₃-C₄, may lead to high value petrochemical products as well high octane gasoline components (1).

Alternative materials having an inherent surface acidity, namely HY and H-ZSM-5 zeolites (2) and sulphated metal oxides, are being investigated though the main drawback in these systems is their high deactivation rate. This is due to coke deposition, which forms either during subsequent oligomerization and hydrocarbon dehydrogenation reactions, or from catalytic cracking of long chain species (3).

In other hand, membrane reactors may move reactions equilibrium to increasing the yield of product of interest, by preferential removal of the reactive intermediate product, preventing it reacting further in consecutive reaction networks.

With a membrane, it becomes possible to combine both selective diffusion and catalytic reaction effects. Other potential uses involve the selective control of reagents feed needed to promote effective contact among gaseous and liquid phases (4). Some reviews on this topic have been published by Armor (5), Hsieh (6) and Saracco (7) Such features are clearly advantageous in order to achieve modification of the chemical equilibrium in a catalytic reaction, as demonstrated recently for catalytic dehydrogenation (8) of paraffins.

The specific characteristics of zeolite membranes, with small and uniform pores, make them ideal candidates to integrate reaction and selective separation.

The aim of the present work is to explore the yield increase of branched octane of i-butene oligomerization, for the production of alternatives to alkylate and/or MTBE additives in high-octane gasoline.

The oligomerization reaction produces i-octene from i-C₄, and also undesired C₁₂ o/and C₁₆ compounds. The control of the residence time of reactant in the membrane pores increases the C₈ selectivity and yield. A second important goal is to reduce the deactivation of the catalytic membrane. If i-C₄ remains for a long time in the pores, its oligomerization produces long-chain hydrocarbons which block the pores and deactivates the catalyst.

Experimental

Catalytic evaluation.

Membrane reactor consisted of an external cylindrical stainless steel container which contained a ceramic membrane inside. Two Teflon fittings permitted positioning the ceramic body into the metallic cylinder (Figure 1). This assembly was divided in to two chambers, the outer one being used for feeding the gas phase (isobutene), while the inner chamber was used for collecting the permeate. The reactants cross the porous membrane, within which, their catalytic transformation occurs.

The input and product streams followed the path illustrated in Figure 1. Isobutene (>99.999 % purity) passed through the fine control valves which regulate the overall flow. The pressure was monitored by means of a transducer Cole-Parmer, Mod. 07356, which was placed at the reactor inlet zone, while the reaction zone was surrounded by an electrical furnace with three heating zones. The reaction temperature was monitored by means of a West 2054 controller, while the hydrocarbon analysis was performed in a GC fitted with FID (HP5890 Series II Plus) and a capillary column (HP PONA, 50 m x 0.2 mm x 0.5 mm).

A comparative study was made on the performance of the zeolite membrane vs. a reference material constituted by pure Beta-zeolite (PQ). 100 mg of zeolite was used in a fixed-bed reactor at WHSV of 0.96 min⁻¹. The membrane reactor used a similar WHSV of 0.97 min⁻¹. The operating conditions involved isobutene being introduced at temperatures in the range 323 - 423 K. The olefin was fed continuously through the annular space of the reactor i.e. 20-60 ml/min, while the products were recovered for analysis from the internal section.

The main products of the reaction above this temperature range were C₄ dimers and trimers, i.e. C₈ⁿ - C₁₂ⁿ.

Results and Discussion

The catalytic properties of the composite system (zeolite films deposited on the ceramic tubular membrane) are described in detail elsewhere (9). The performance comparison between the membrane and fixed bed reactors was carried out at atmospheric pressure, with a temperature of 373 K and a volumetric flow of 30 ml/min. Under these conditions the WHSV values used were similar for both reactors. The initial C₄ⁿ production rate was 1.4x10⁻⁴ mols⁻¹g⁻¹ for the fixed bed reactor and 1.2x10⁻⁴ mols⁻¹g⁻¹ for catalytic membrane reactor.

For the membrane reactor, conversion of i-C₄= was stable during the 168 h reaction period, using constant volumetric flow and temperature values, with no apparent decay in the conversion rate. In the fixed-bed reactor the conversion was similar to that achieved in the membrane reactor for the first minutes, but the deactivation rate was more significant. After only 4 h under the stream, the zeolite bed was completely deactivated. In this case gradual plugging and high-pressure drop were observed.

Also, long chain hydrocarbon species were observed on the surface of the zeolite, causing fouling of the pores and blocking active sites and/or pores. Long chain species were not observed in the catalytic membrane. For these type of reactions (series reactions), the membrane provides effective short contact times because of the zeolite film thickness being in the range of only a few mm. Therefore the reactants can be forced to pass through the catalytic pores. However, in powder zeolites in a fixed bed, the contact time is more important because the depth of catalyst is of the order of a few mm. This advantage allows us to enhance the selectivity towards C₄ⁿ dimers, while limiting the fraction of products in the range between C₁₁ⁿ and C₁₆ⁿ oligomers



Figura 1. Experimental membrane reactor.

Conclusions

The membrane was used as a thin catalytic layer and the reactants were forced to permeate through it.

A good control of the residence time of different species could be obtained; hence, this may increase the selectivity to the intermediate products C₄ⁿ by reducing the occurrence of undesirable secondary reactions. The preliminary studies obtained yields for C₄ⁿ close to 60% above 370 K.

Compared to a conventional fixed bed zeolite catalyst, which under similar conditions deactivates easily, the beta membrane reactor shows no deactivation. Also excellent activity is maintained with fast intermediate product removal.

Upon reuse the catalytic membrane was found to be chemically and thermally stable.

References

- 1.- G. Ertl; H. Knozinger; J. Weitkamp. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley VCH, Vol 5, (1997).
- 2.- S.A. Tabak, U.S. Patent 4, 254, 295 (1981)
- 3.- R.J. Quann; L.A. Green; S.A. Tabak; F.J. Krambeck. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 565.
- 4.- J. Peureux; M.Torres; H. Mozanega; A.Giroir-Fendler; J.-A. Dalmon. *Catalysis Today* **1995**, 409.
- 5.- J. Armor. *Appl Catal.* **1989**, 49, 1.
- 6.- H.P. Hsieh. (review). *AICHE Symp. Ser.* **1989**, 85, 268.
- 7.- G. Saracco; V. Specchia. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **1994**, 36, 305.
- 8.- Y. Itoh. *AICHE J.*, **1987**, 33, 1576.
- 9.- M. Torres; J.M. Domínguez; M. Maubert; M. Gutierrez; A. Mantilla; G.Ferrat; S. Alfaro. *III International Conference on Catalysis In Membrane Reactors*. Copenhagen, Denmark, (1998).



Catálise de reações de hidrofobização parcial de poli(óxido de etileno) – PEO.

Jorge de A. Rodrigues Jr., Rafael C. Seiceira, João Francisco C. da Silva, Elizabeth R. Lachter, Regina Sandra V. Nascimento*

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, CT, Bloco A, Sala 617, Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 21949-900

e-mail: rsandra@iq.ufjf.br

Introdução

Polímeros hidrossolúveis parcialmente hidrofobizados, como alguns co-polímeros de bloco, vêm recebendo crescente atenção nos últimos anos. A razão para tal se deve à capacidade dos polímeros de formar micelas, que possibilitam uma série de aplicações importantes^(1,2).

Quando co-polímeros dibloco AB se encontram em solvente que solubiliza apenas o segmento B, o co-polímero se organiza espontaneamente de tal modo que a estrutura resultante consista em uma micela, onde o bloco A está voltado para o interior da mesma e o bloco B, rodeado pelo solvente, para o exterior⁽³⁾.

Devido a esta capacidade de se associar, os sistemas micelares de polímeros têm sido estudados como novos tipos de carreadores de sistemas liberadores de fármacos (DDS). Tais sistemas têm sido propostos como veículos de liberação de fármacos para substâncias pouco solúveis em água⁽⁴⁾.

Outra interessante vantagem destas classes de polímeros é o fato de promoverem uma boa estabilização estereoquímica às dispersões coloidais, o que geralmente não ocorre no caso de homopolímeros. Dessa forma, são largamente usados como estabilizantes na indústria farmacêutica devido à sua toxicidade, que é relativamente baixa⁽⁵⁾.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma rota de síntese de polímeros associativos através de reações de hidrofobização de poli(óxido de etileno) PEO e o estudo da atividade de diferentes catalisadores nestas reações. Para tal realizou-se a esterificação dos polímeros com diferentes ácidos carboxílicos.

A figura I ilustra o mecanismo da esterificação do poli(óxido de etileno) com ácidos carboxílicos sob catálise ácida.

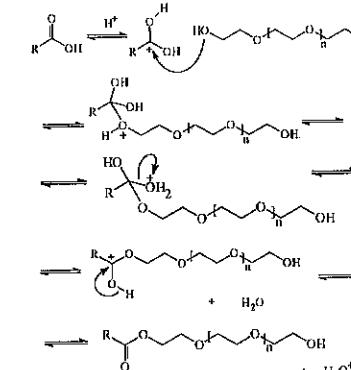


Figura I – mecanismo da esterificação de PEO

Experimental

1. Materials

Os reagentes utilizados neste trabalho foram utilizados conforme recebidos: os ácidos acético (C₂), caprílico (C₈), láurico (C₁₂), p-toluenossulfônico e sulfúrico – VETEC; os poli(óxido de etileno) PEO 400 e PEO 1500 – ISOFAR e a resina ácida AMBERLYST 15 – Rohm and Haas.

As propriedades físicas da resina utilizada estão descritas na tabela I.

Tabela I - Propriedades físicas da resina utilizadas

Resina	Amberlyst 15
Estrutura	macroporosa
Tipo	Ácida
Grupo funcional	-SO ₃ H
Diâmetro do poro (Å)	250
Área superficial m ² /g	45
Cavidade de troca meq SO ₃ H/g	4,7

2. Reação de esterificação

Foram adicionadas terminações hidrofóbicas de ácido acético (C₂), caprílico (C₆) e láurico (C₁₂) aos poli(óxido de etileno) PEO 400 e PEO 1500, utilizando-se como catalisadores o ácido p-toluenossulfônico, resina ácida AMBERLYST 15 e ácido sulfúrico.

Em todas as reações foi utilizado um excesso de 20% de ácido carboxílico, considerando-se esterificação total como sendo a reação de apenas uma das extremidades do PEO. As reações foram realizadas sob agitação magnética e aparelhagem para refluxo.

3. Caracterização e quantificação

A quantificação e caracterização dos produtos foram feitas pelas técnicas de medida de índice de hidroxilas ⁴¹(IOH) e espectrometria no infravermelho (espectrômetro TR-IR-NICOLET modelo 460E.S.P. Software OMNIC E.S.P.), respectivamente.

Resultados e Discussão

Observou-se nos produtos analisados por infravermelho o deslocamento da banda C=O dos ácidos carboxílicos, em $\nu=1700-1714$ cm⁻¹, para $\nu=1720-1745$ cm⁻¹ que é característica de carbonilas de ésteres.

A resina AMBERLYST 15 deu bons rendimentos (>80%) para os ácidos acético e caprílico. Porém não se obteve rendimentos satisfatórios para o ácido láurico (<50%). Isto se deve ao fato do mecanismo da esterificação ocorrer pela ativação da carbonila do ácido carboxílico pelo ácido presente. Nas reações em que se utiliza resina ácida, a ativação da carbonila se dá no interior dos poros da resina. Dessa forma, o ácido acético tem um melhor acesso sítios ácidos no interior dos poros da resina do que o ácido láurico.

Os melhores rendimentos (>90%) foram obtidos quando se utilizou ácido p-toluenossulfônico e ácido sulfúrico, devido à catálise ser homogênea e não haver dificuldade na ativação das carbonilas dos ácidos carboxílicos.

Conclusões

A catálise homogênea se mostrou como o caminho mais adequado à síntese de polímeros associativos de poli(óxido de etileno) e ácidos carboxílicos devido aos altos rendimentos obtidos.

Já a catálise heterogênea, em que há dificuldade de acesso dos ácidos carboxílicos de cadeia longa aos sítios ácidos da resina, se mostrou inviável devido aos baixos rendimentos obtidos.

Agradecimentos

FAPERJ

Referências Bibliográficas

1. T. Ouchi; H. Nishizawa; Y. Ohya; Polymer 1998, 39, 21, 5171-5175.
2. L. Malmsten; M. Malmsten; Macromolecules 1992, 25, 5434-5439.
3. R. Nagarajan; K. Ganesh; Macromolecules 1989, 22, 4312-4325.
4. BAYER S/A; "Poliésteres - determinação do Índice de hidroxilas"; MANUAL DE TESTES DE LABORATÓRIO; 1990.



Hidroisomerização do n-heptano e do n-decano sobre misturas mecânicas de Pt/Al₂O₃ e zeólitas H-Beta modificadas com fósforo

Roberto Carlos Pontes Bittencourt¹, Yiu Lau Lam², Martin Schmal³, Blanca Durant Alt dos Reis¹, Tâmara Lúcia Pacheco de Matos¹

¹ - PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e processos especiais

² - PETROBRAS/CENPES/Tecnologia de FCC

³ - Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro

*Cidade Universitária Q.7 - Ilha do Fundão - CEP 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ rcarlospb@cenpes.petrobras.com.br

Introdução

Existe atualmente um grande interesse em desenvolver novos catalisadores para a hidroisomerização de n-parafinas maiores do que o n-hexano. Os catalisadores comerciais são baseados em Pt/H-mordenita e Pt-Cl/Al₂O₃ e apresentam baixa seletividade para parafinas maiores do que n-hexano (1).

O papel da acidez da zeólita sobre a seletividade em isômeros é controverso, com alguns autores sugerindo que o aumento da força ácida favorece a seletividade (2), que não tem efeito (3,8) ou que reduz a seletividade (ex: 4). O presente trabalho busca investigar o efeito da alteração da acidez da zeólita H-Beta pela impregnação com ácido fosfórico, sobre a atividade e a seletividade da hidroisomerização de n-heptano e n-decano.

Experimental

A introdução de fósforo (P) (nos teores de 0,5 a 6%p/p) na zeólita H-Beta (comercial, SudChemie) foi efetuada por impregnação com solução aquosa de ácido fosfórico (85%, Grupo Química) à temperatura ambiente e utilizando razão de massa da solução/massa de zeólita de 20. O excesso de solução foi evaporada a 80°C por 24 horas e as amostras secas foram então calcinadas a 450°C por 4,5 h. As amostras foram misturadas mecanicamente na proporção de 1:1 (p/p) com uma amostra de Pt/Al₂O₃, contendo 1% Pt, preparada segundo descrição reportada anteriormente (5). As reações de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano foram efetuadas à pressão atmosférica, temperatura de 230°C, razão H₂/n-C7 de 56 e H₂/n-C10 de 760, respectivamente. O craqueamento do n-hexano foi efetuado à pressão atmosférica e temperatura de 450°C, sendo utilizado como reação modelo para caracterizar os sítios ácidos fortes. Os procedimentos

foram detalhados anteriormente (5,6,7). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, adsorção do nitrogênio (BET), absorção atômica e quimissorção de hidrogênio.

Resultados e Discussão

A introdução de P na faixa de 0,5 a 6,0%p/p sobre a zeólita H-Beta tendeu a reduzir a área microporosa, sendo o efeito mais significativo para a amostra contendo 6% de P (tabela I).

A taxa de conversão do n-hexano não foi significativamente alterada na faixa de 0,5 a 3% de P. Para um teor de 6,0 % de P, no entanto, observou-se uma drástica redução da atividade, indicando que o número de sítios ácidos fortes desta amostra foi significativamente reduzido. A redução da acidez da amostra contendo 6% de P, se refletiu numa menor atividade para a hidroisomerização do n-heptano e do n-decano (tabela I).

Tabela I. Propriedades dos catalisadores estudados

	HZ	P(0,5)	P(3)Z	P(6)Z
P (%p/p)	0	0,5	3,0	6,0
Área (m ² /g)	575	543	516	418
Área microporosa (m ² /g)	382	360	357	302
Volume microporos (cm ³ /g)	0,173	0,161	0,161	0,138
Kapp x 1E5 (l/gc.s)	376	378	400	4
Rn-C7 x 10E3 (gmol/g.h-1)	30	39	19	2
Rn-C10 x 10E3(gmol/g.h-1)	167	155	160	100

Obs: P= teor de fósforo; Área = área total medida por adsorção do nitrogênio; A.m= área microporosa; V.m = volume de microporos; Kapp = Constante aparente de 1º ordem no craqueamento do n-hexano a 450°C e 1 atm; R = taxa de reação do n-heptano ou do n-decano a 230°C e 1 atm.

A ordem de seletividade para formação de isômeros totais (mono + bi + tri-ramificados) na hidroisomerização do n-heptano foi (figura I): P(0.5)HZ ≈ P(3.0%)HZ > P(6.0)HZ > HZ. Por sua vez, na conversão do n-decano, somente a amostra contendo 6% de P [P(6)HZ] mostrou um aumento da seletividade para isômeros totais (figura II). Sobre o mesmo catalisador, a seletividade a isômeros obtida na conversão do n-heptano foi superior à obtida com o n-decano (figuras I e II), o que está de acordo com a tendência observada na literatura de aumento das reações de craqueamento com o aumento da cadeia (9).

Os resultados podem ser racionalizados considerando-se a hipótese de tempo de vida médio dos carbocátions. É geralmente aceito que a hidroconversão de n-parafinas ocorre por um mecanismo bifuncional (ex:4). Na primeira etapa o n-alcano é desidrogenado no sítio metálico. O alqueno formado é então isomerizado ou craqueado sobre os sítios ácidos, antes de ser novamente hidrogenado nos sítios metálicos. A seletividade entre hidroisomerização e hidrocrackeamento seria influenciada pela vida média dos carbocátions, que por sua vez seria influenciada pela estrutura dos fons, temperatura e força ácida da zeólita.

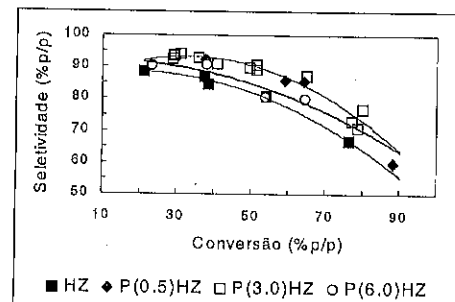


Figura I. Hidroisomerização do n-heptano a 230°C e 1 atm sobre Pt/Al₂O₃ e H-Beta com diferentes teores de fósforo (P).

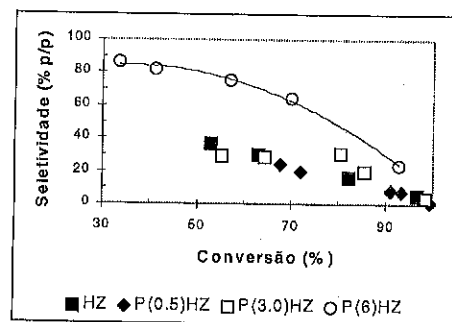


Figura II. Hidroisomerização do n-decano a 230°C e 1 atm sobre Pt/Al₂O₃ e H-Beta com diferentes teores de fósforo (P).

Na conversão do n-decano a significativa redução do número de sítios ácidos fortes da amostra contendo 6% de P, como verificado pelo craqueamento do n-hexano (tabela I), acarretaria uma desorção mais rápida dos carbocátions, sendo responsável pela redução das reações indesejáveis de craqueamento. No caso da conversão do n-heptano, que apresenta menor tendência ao craqueamento, mesmo uma redução moderada na acidez (não pode ser detectada no craqueamento do n-hexano) estaria contribuindo para o aumento da seletividade (figura I).

Podemos ver (figura I), que a amostra contendo 6% de P, que apresenta o menor número de sítios ácidos fortes (tabela I) apresenta uma seletividade inferior as amostras contendo 0.5 e 3.0% de P na hidroisomerização do n-heptano. Esta aparente contradição, pode ser explicada considerando-se que para teores elevados de P, como sugerido pela redução da área microporosa (tabela I), provavelmente estaria ocorrendo uma maior restrição difusional, o que contribuiria para o aumento do tempo de residência dos reagentes e produtos com os sítios ácidos, consequentemente favorecendo as reações de hidrocrackeamento.

Conclusões

A introdução de P na zeólita H-Beta acarreta o aumento da seletividade na hidroisomerização de n-heptano e n-decano. O teor ótimo de P varia em função da n-parafina.

A redução do número de sítios ácidos fortes é um fator chave para se obter uma elevada seletividade em isômeros.

Referências Bibliográficas

1. T.D. Pope, J.F. Kriz, M. Stanculescu, J. Monnier, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 233, 45.
2. W. Zhang, G.P. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, **1999**, 182, 400.
3. J.F. Denayer, G.V. Baron, G. Vanbutsele, P.A. Jacobs e J.A. Martens, *Journal of Catalysis*, **2000**, 190, 469.
4. A. Corma, A. Martinez, S. Pergher, S. Peratello, C. Perego, G. Bellusi, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 152, 107.
5. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 2, 984.
6. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 2, 844.
7. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 3, 082.
8. A. Patriceon, E. Benazzi, Ch. Travers, J.Y. Bernhard, *Catalysis Today*, **2001**, 65, 149.
9. I. Wang, Y-J. Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, 92, 155



Transesterificação do óleo de soja via catálise ácida

Carlos Eduardo Garçon de Carvalho¹; Evandro Peclat Otz²; Leandro Watanabe de Oliveira³; Luiz Eduardo Pizarro Borges⁴; Wilma de Araújo Gonzalez⁵

Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia; Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, CEP 22290-270, Rio de Janeiro (RJ), Brasil; E-mail: cgarcao@epq.ime.br

Introdução

A relativa escassez dos combustíveis fósseis aliada à elevada emissão de poluentes associada ao seu uso tem tomado as pesquisas sobre energia renovável cada vez mais atrativas. Dentre as novas fontes, destaca-se o biodiesel, um combustível biodegradável para uso em motores diesel, composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos produzidos pela transesterificação, principalmente, de óleos vegetais. A reação pode ser catalisada tanto por bases quanto ácidos, com melhores rendimentos para as bases (1,2).

Industrialmente, o processo tradicional de produção de biodiesel é feito por catálise básica homogênea utilizando NaOH ou KOH, variando-se o tipo de óleo de acordo com a região. No Brasil, o recém-lançado Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos (PROBODIESEL) prevê, inicialmente, a produção de ésteres etílicos de óleo de soja para a comercialização do B5 (5% de biodiesel em diesel de petróleo) até 2005.

A transesterificação via catálise básica deve ser conduzida em um meio reacional anidro. Além disso, devem ser utilizados óleos com baixos teores de ácidos livres para evitar o consumo parcial do catalisador com formação de sabões, que dificultam as etapas de purificação do produto e diminuem a eficiência do processo (3). Livre destas restrições, a catálise ácida é interessante para o processamento de óleos vegetais e resíduos industriais com altos teores de ácidos livres.

Paralelamente, existe um crescente interesse no desenvolvimento de catalisadores sólidos, os quais podem ser mais facilmente separados e reutilizados, permitindo a redução do número de etapas do processo e o seu custo (4).

Apesar de pouco estudado, alguns trabalhos mostram o H₂SO₄ concentrado como um catalisador adequado para a produção de biodiesel a partir de diversos óleos (5-8). Este trabalho tem por objetivo estudar mais detalhadamente a influência da concentração do ácido sulfúrico no rendimento da reação. Os resultados obtidos poderão ainda ser usados como referência para o projeto de catalisadores ácidos heterogêneos.

Experimental

Os seguintes materiais foram utilizados: NaOH PA (Merck), Etanol absoluto PA (Vetec), H₂SO₄ PA (Merck), Na₂SO₄ anidro PA (Merck) e óleo de soja comercial.

A unidade experimental era composta de um balão de 3 bocas de 250 mL agitado magneticamente, com sistema de refluxo e termômetro, imerso em um banho de óleo de silicone.

As seguintes condições de reação foram utilizadas: razão molar etanol/óleo de 30:1 e temperatura de refluxo por 2 horas. Foram testadas as concentrações de 98%, 70%, 60% e 50% (p/p) de ácido sulfúrico. Como referência, foi realizada uma reação utilizando NaOH como catalisador (3% de catalisador em relação à massa de óleo). O volume de ácido a 98% foi calculado para se obter o mesmo número de equivalentes da reação com NaOH. Para as demais soluções, manteve-se esse volume. Além disso, realizou-se uma reação com H₂SO₄ a 50% com um volume calculado pelo número de equivalentes de NaOH. A purificação do produto foi feita com duas lavagens com água destilada a 60°C, seguidas de centrifugação. O biodiesel era ainda seco com Na₂SO₄ anidro.

A formação de biodiesel foi confirmada qualitativamente por espectroscopia no IV (PERKIN ELMER 2000 FIT-IR). A proporção de ésteres etílicos em relação ao total de ésteres etílicos e triglicérides calculada por RMN de prótons (VARIAN UNITY 300, 300MHz) foi o parâmetro adotado para avaliar quantitativamente o desempenho dos catalisadores. O cálculo das proporções foi feito pela integração dos picos característicos dos ésteres etílicos e triglicérides, considerando-se a sobreposição destes picos.

Resultados e Discussão

Infravermelho:

A Figura 1 mostra alguns espectros de IV selecionados.

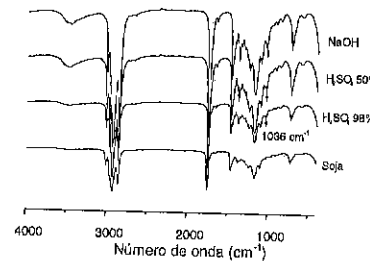


Figura 1. Espectros de IV.

Os espectros de todas as amostras, exceto o do óleo de soja, apresentaram uma banda a 1036 cm⁻¹ (C-O de ésteres de álcoois primários), característica da presença de biodiesel.

Ressonância Magnética Nuclear:

A Figura 2 apresenta os espectros de RMN do óleo de soja e de alguns produtos. No espectro do óleo de soja, o duplo dubleto entre as regiões de 4,1 a 4,3 ppm é característico dos triglicérides. Nos espectros dos produtos, pode-se observar a formação de monoésteres pela presença de um quarteto com deslocamento em aproximadamente 4,1 ppm. Os resultados da relação entre ésteres etílicos e triglicérides estão apresentados na Tabela 1. É importante ressaltar que a purificação não altera a proporção entre os picos estudados, pois análises extras realizadas com a água residual não mostraram a presença de ésteres etílicos ou triglicérides.

Observa-se que a conversão diminui com a diminuição da acidez e somente utilizando o H₂SO₄ a 98% pode-se chegar a uma conversão próxima a do NaOH. O resultado do experimento realizado com H₂SO₄ a 50% com o mesmo número de equivalentes do ácido a 98% indica que este número é um parâmetro que também influencia o rendimento da reação.

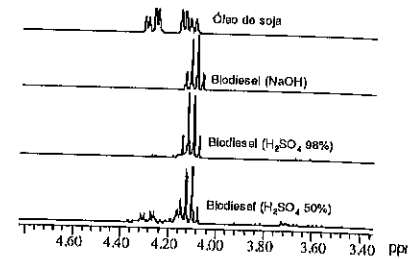


Figura 2. Espectros de RMN.

Tabela 1. Proporções de ésteres etílicos em relação aos totais de ésteres etílicos e triglicérides.

Catalisador	(%)	Catalisador	(%)
NaOH	100,0	H ₂ SO ₄ 60%	53,8
H ₂ SO ₄ 98%	96,0	H ₂ SO ₄ 50%	49,9
H ₂ SO ₄ 85%	83,8	H ₂ SO ₄ 50%*	89,0
H ₂ SO ₄ 70%	71,5	Soja (Branco)	0,0

(* mesmo número de equivalentes do NaOH e H₂SO₄ 98%.

Conclusões

O H₂SO₄ fornece rendimentos comparáveis aos do catalisador clássico NaOH. A concentração do ácido não é o único parâmetro relevante, devendo-se levar em conta o número de equivalentes utilizados.

Este estudo será aprofundado, investigando-se a influência do número de equivalentes de ácido, da temperatura e da razão molar etanol/óleo. A partir do melhor conhecimento da influência da força e do número de sítios ácidos será possível projetar catalisadores ácidos heterogêneos mais eficientes.

Referências Bibliográficas

1. B. Freedman; R. O. Butterfield; E. N. Frankel, *JAACS* **1984**, *61*, 1638-1643.
2. F. Ma; M. A. Hanna, *Bioresource Techn.* **1999**, *70*, 1-15.
3. V. Jordan; B. Gutsche, *Chemosphere* **2001**, *43*, 99-105.
4. E. P. Otz, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2001.
5. X. Lang et al, *Bioresource Techn.* **2001**, *80*, 53-256.
6. R. Alcantara et al, *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 515-527.
7. M. I. Al-Widyan; A. O. Al-Shyoukh, *Bioresource Techn.* **2002**, *85*, 253-256.
8. E. Crabbe et al, *Process Biochemistry* **2001**, *37*, 65-71.



Preparação do TiO₂ Sulfatado via Sol-Gel – Caracterização por Métodos Espectroscópicos, BET e Atividade Catalítica Para a Reação de Isomerização do n-Hexano

Ruslene Monteiro de Almeida (PG), Sílvia Mariele de Borba (IC), Antoninho Valentini (PG), Norberto Sanches Gonçalves (PQ), Lúcia Kiyomi Noda* (PQ).

lucia@qmc.ufsc.br - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina

Introdução

Alguns óxidos metálicos sulfatados são descritos por alguns autores (1) como sólidos superácidos. A importância dos estudos envolvendo superácidos é comprovada pelo prêmio Nobel concedido ao cientista George A. Olah, em 1994 justamente por seus trabalhos sobre superácidos e suas aplicações em diversas reações orgânicas (2).

A natureza da alta acidez destes óxidos metálicos sulfatados ainda é tema de discussão. Nestes óxidos metálicos sulfatados estão presentes tanto sítios ácidos de Lewis quanto sítios ácidos de Brønsted.

Devido a uma relativa escassez de estudos sobre o TiO₂/SO₄ quando comparado ao ZrO₂/SO₄, resolvemos investigar mais a fundo o primeiro. Já foram realizados estudos no nosso laboratório comparando-se algumas propriedades do TiO₂/SO₄ com teor alto e muito baixo de sulfato, incluindo-se a atividade dos materiais (3). Neste trabalho resolvemos investigar as influências, causadas nas propriedades físico-químicas do catalisador quando variam-se os métodos de preparo do TiO₂/SO₄ via sol-gel.

Diferentes procedimentos para o preparo de óxidos metálicos sulfatados têm sido reportados (4). Pelo método sol-gel existem duas possibilidades: de impregnação do sulfato após o óxido formado ter sido seco e calcinado (preparado em duas etapas) ou introdução do sulfato na etapa de gelificação (preparação em uma única etapa).

A reação de isomerização de alcanos desperta um grande interesse na indústria petroquímica, cuja importância está na transformação de hidrocarbonetos não ramificados em ramificados, que conferem maior octanagem a gasolina.

Experimental

Preparação do TiO₂/SO₄

As amostras foram preparadas pelo método sol-gel em uma única etapa, tendo como base os trabalhos de Ward e col. (5) para o óxido de zircônio sulfatado, onde foram variadas algumas condições.

TS1: Foi preparada uma mistura de isopropóxido de titânio (Fluka Chemika) e álcool isopropílico. Gotejou-se à esta mistura H₂SO₄ concentrado e em seguida H₂O, sob agitação constante. Após alguns minutos, formou-se um gel e deixou-se envelhecer por 1:30 horas. Evaporou-se o álcool, utilizando um banho de óleo (-80°C), e seccou-se a 150°C durante 12 horas. Calcinou-se a amostra a 390°C durante 5 horas.

TS2: Preparou-se uma solução de isopropóxido de titânio e isopropanol, no qual foi adicionada uma solução de HNO₃ 70% (v/v) e em seguida de H₂SO₄ concentrado, gota a gota, sob agitação (mistura 1). Preparou-se uma solução de isopropanol e H₂O deionizada, e adicionou-se gota a gota à mistura 1. O restante do processo foi igual ao da amostra 1.

TS3: Preparou-se uma solução de isopropóxido de titânio e etanol e gotejou-se sob agitação à água deionizada, a 70°C. Refluxou-se por 1 hora, adicionou-se uma solução de H₂SO₄. Continuou-se o refluxo por mais 1 hora. Deixou-se evaporar o álcool seguido de refluxo por mais 18 horas. Após o refluxo, a mistura foi submetida a vácuo (formação do gel), após a formação do gel deixou-se sob vácuo até secar.

Caracterização do TiO₂/SO₄

As análises termogravimétricas foram realizadas no Shimadzu TGA-50. Os espectros de reflectância difusa da piridina adsorvida em TiO₂ sulfatado foram obtidos no

espectrofotômetro FTIR Bomem DA3, com uma cela catalítica da Spectra-Tech. As análises das áreas superficiais e diâmetro médio dos poros foram feitas no Autosorb-1-C (Quantachrome Corporation). As áreas superficiais específicas foram determinadas através do modelo isotérmico de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para o cálculo do diâmetro médio dos poros foi utilizado o método de Barret, Joyner e Hallenda (BJH). Na reação de isomerização do n-hexano a 100°C foi utilizado 100mg de TiO_2/SO_4 , com fluxo de N_2/n -hexano de 2,5 cm^3/min , sendo a pressão de vapor do n-hexano a 80 mmHg. Os produtos foram analisados num cromatógrafo Shimadzu GC-14B, com uma coluna CBP1 apolar e detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Área superficial e porosimetria

Na Tabela 1, encontra-se as áreas superficiais específicas, diâmetro médio e volume dos poros. A amostra TS-2 apresentou maior área superficial específica (220 m^2/g), enquanto as amostras TS-1 e TS-3 apresentaram 106 e 42 m^2/g , respectivamente.

Tabela 1. Área superficial específica, diâmetro médio e volume de poros.

Amostras	Área superficial específica (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume de poros (cm^3/g)
TS-1	106	38	0.178
TS-2	220	48	0.351
TS-3	42	36	0.049

A amostra TS-2 apresentou maior diâmetro médio dos poros, 48 Å, porém também observa-se, que na amostra TS-1, que há uma concentração maior de poros com diâmetro médio acima de 40 Å.

Análises termogravimétricas

As amostras apresentaram temperaturas de perda de massa de sulfato entre 580 e 660°C. A amostra TS-2 apresentou maior porcentagem de sulfato, 15,5%, enquanto as amostras TS-1 e TS-3 apresentaram 7,8 e 12,4, respectivamente. A amostra TS-3 apresentou temperaturas de perda de massa de sulfato, em cerca de 610-659°C, maior que as amostras TS-1 e TS-2, 579-679°C e 587°C, respectivamente.

Espectroscopia de absorção no infravermelho da piridina adsorvida

Na determinação dos sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis, através das análises dos espectros no

infravermelho de piridina adsorvida nas amostras, observou-se nos espectros de infravermelho após a adsorção de piridina, as amostras TS-1 e TS-2 apresentaram frequências em cerca de 1635, 1609, 1539, 1487 e 1447 cm^{-1} características da piridina adsorvida, Figura 2 e 3. Sendo as frequências em ~1447, ~1487 e ~1609 cm^{-1} são atribuídas à piridina coordenada (sítios ácidos de Lewis) e as frequências em ~1540 e ~1635 cm^{-1} são atribuídas ao íon piridínio (sítio ácido de Brønsted). Na amostra TS-3, não observou-se mudanças nos espectros no infravermelho após a adsorção de piridina.

A relação sítio ácido de Brønsted/sítio ácido de Lewis, indicou que a amostra que apresentou maior relação foi a amostra TS-2, a que apresentou uma porcentagem de sulfato de 15,5%.

Testes catalíticos

Na reação de isomerização do n-hexano a 100°C, as amostras TS-1 e TS-2 apresentaram atividade catalítica com porcentagem de conversão do n-hexano de 19 e 17%, enquanto a amostra TS-3 não apresentou atividade catalítica. A amostra TS-1 apresentou, além de produtos de isomerização, também produtos de craqueamento, enquanto que a amostra TS-2 apresentou apenas produtos de isomerização.

Conclusões

As variações na preparação do catalisador TiO_2/SO_4 , pelo método sol-gel levaram a mudanças significativas nas propriedades físico-químicas do catalisador.

As amostras que apresentaram atividade catalítica foram as que apresentaram temperatura de perda de massa de sulfato em torno de 580°C, apresentaram sítios suficientemente ácidos para adsorver a piridina, apresentaram maior diâmetro médio dos poros, 48Å, e apresentaram maior área superficial.

Agradecimentos

ProDoc/CAPES, CNPq/CTPetro 2001, Funpesquisa 2002 (DAP/PRPG/UFSC).

Referências Bibliográficas

- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; "Superacids", Wiley Interscience, New York, 1985.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; *Science*, 206, 1979, 13.
- Noda, L. K.; Almeida, R. M.; Gonçalves, N. S.; Probst, L. F. D.; Sala, O.; *Catal. Today*, 2003, no prelo.
- Tanabe, K.; Itoh, M. Morishige, K.; Hattori, H. *In Preparation of Catalysts*; Delmol, B., Jacobs, P. A., Poncelet, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam 1976, 65.
- Ward, D. A. Ko, E. I.; *J. Catal.* 1994, 150, 18-33.



Acidez de catalisadores NiMoP suportados sobre diferentes óxidos mistos: caracterização por quimissorção de piridina e termodessorção de n-propilamina e correlação com a atividade de desalquilação do cumeno.

Carmen L.T. Silva¹, Danielle O. Rosas¹, Vera L.L. Camorin^{1†}, J.L. Zotin¹

PETROBRAS S.A. – CENPES – Cidade Universitária – Quadra 7 – Ilha do Fundão – 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ – zotin@cenpes.petrobras.com.br

Introdução

A metodologia de termodessorção programada de propilamina tem sido aplicada ao estudo da acidez de sólidos zeolíticos de uma maneira geral. Segundo Gorte [1], a utilização de alquilaminas, em substituição à amônia, para quantificação dos sítios ácidos de Brønsted, gera melhores correlações com outras propriedades catalíticas como, por exemplo, a atividade para reações de craqueamento. Na adsorção de alquilaminas em zeólitos ou catalisadores à base de zeólitos, as moléculas de amina são protonadas pelo alumínio tetraédrico da estrutura zeolítica, formando o íon alquil-amônio. O par íon alquil-amônio/alumínio atua como um complexo de adsorção, estável a temperaturas relativamente altas [1]. Durante a dessorção, a amina fiissorvida é liberada a temperatura relativamente baixa e, com o aumento da temperatura, o complexo de adsorção se decompõe por um mecanismo aparentemente semelhante à eliminação de Hoffman, gerando amônia e a olefina correspondente. No entanto, há pouca informação relativa ao uso desta técnica com sólidos ácidos não zeolíticos como aluminas, sílicas-aluminas ou óxidos de metais de transição.

Neste trabalho mediu-se a acidez de catalisadores NiMoP preparados com diferentes suportes não zeolíticos, utilizando-se as técnicas de termodessorção programada de n-propilamina e espectroscopia no infravermelho de piridina quimissorvida. Os resultados

† - Atividade atual: consultor independente.

são correlacionados com a atividade destes catalisadores na hidroconversão do cumeno.

Experimental

Catalisadores NiMoP suportados em diferentes óxidos mistos à base de alumina modificada por óxidos de P, Zr, Ti, B e Si foram preparados por impregnação ao ponto úmido. Os suportes empregados e respectivas áreas específicas são apresentados na tabela 1. A acidez dos catalisadores foram determinadas por dois métodos distintos: espectroscopia de infravermelho (IV) de piridina adsorvida, como descrito em [2], e TPD de n-propilamina, desenvolvida originalmente por Gorte [1]. No presente trabalho, os produtos efluentes do experimento de TPD (n-propilamina adsorvida em sítios de Lewis e NH_3 e propeno resultantes da decomposição da amina em sítios de Brønsted) foram condensados em nitrogênio líquido e posteriormente quantificados por cromatografia gasosa. Os catalisadores foram avaliados na reação de hidroconversão do cumeno, conforme descrito anteriormente [3].

Resultados e Discussão

Na tabela 1 são apresentados os resultados de caracterização de acidez pelos dois métodos empregados bem como a atividade para formação de produtos de craqueamento durante a hidroconversão do cumeno.

Tabela 1. Área específica, acidez e atividade de hidroconversão do cumeno de catalisadores NiMoP preparados com diferentes suportes.

Suporte dos catalisadores*	Área BET (m ² /g)	Ac. Brønsted (IV) ^b (u.a./m ²)	Ac. Brønsted (TPD) ^c (μmoles NH ₃ /m ²)	Atividade Hidroconversão do cumeno ^d
5% TiO ₂ -Al ₂ O ₃	223	0,009	0,43	0,15
20% TiO ₂ -Al ₂ O ₃	210	0,020	0,40	0,20
5% B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	326	0,028	0,46	0,28
20% B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	295	0,081	0,88	3,45
5% ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	256	0,006	0,36	0,17
20% ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	246	0,024	0,43	0,25
5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃	277	0,004	0,30	0,23
20% SiO ₂ -Al ₂ O ₃	330	0,033	0,52	0,91
12,5%P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	324	0	0,25	0,23
Al ₂ O ₃	225	0,003	0,37	0,21

a - teor de metais normalizado pela área do suporte, tomando-se por base 20%MoO₃ e 4% NiO para alumina; b - acidez de Brønsted, correspondente à banda em 1540 cm⁻¹ de piridina adsorvida; c - acidez de Brønsted determinada por TPD de n-propilamina; d - taxa de pseudo-primeira ordem referente à formação de produtos de craqueamento, a 350 C e 50 bar [μmol/m².min]

Verifica-se, através da figura 1, que há uma boa correlação entre a medida de acidez determinada por IV de piridina adsorvida e TPD de n-propilamina. A técnica de TPD de n-propilamina apresenta como vantagem o fato de proporcionar uma medida quantitativa do número de centros ácidos de Brønsted, o que não é possível com a técnica de IV. É importante salientar que a TPD de n-propilamina é mais sensível que a técnica de IV pois é capaz de dosar sítios de Brønsted mesmo em sólidos que apresentam, ao IV, baixa ou nenhuma acidez desta natureza.

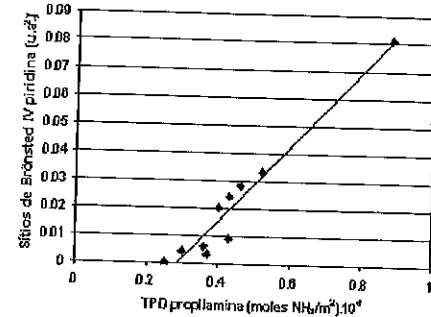


Figura 1. Correlação entre medida de acidez por IV de piridina adsorvida e TPD de n-propilamina

A atividade de craqueamento do cumeno correlaciona de forma similar com a acidez determinada pelas duas técnicas. Os catalisadores com menor acidez apresentam todos uma baixa atividade apesar de uma substancial variação na acidez de Brønsted determinada por TPD. Apenas os sólidos com maior acidez, como os suportados em 20% SiO₂-Al₂O₃ e 20% B₂O₃, apresentaram atividade significativa nesta reação, indicando a necessidade de sítios de maior força para que a reação ocorra.



Photoactivity and characterization of nanosized sol-gel TiO₂-ZrO₂ mixed oxides.

Ricardo Gomez^{1*}, María E. Manriquez¹, Tessy Lopez¹, Xi Bokhimi¹, Patricia Quintana¹, Daniel H. Agullar¹.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. Química, Av Atláxco 186, México 09340 D.F. México.

² Instituto de Física UNAM A.P. 20-364, México 01000, D.F. México

³ Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV, Merida, Ctra. A. Progreso Km 6 C.P. 97310, Mérida Yucatán, México.

gonr@xanum.uam.mx

Introduction

Mixed oxides have been widely used in catalysis, because the properties of the individual oxides can be modified by the presence of neighboring phases. Mixed oxides improve the activity and selectivity of catalysts by means of the formation of surface defects that can give rise to the formation of acid or basic sites. In semiconductors mixed oxides have important role in modifying the electrical or optical properties of the isolated oxides. Usually zirconia and titania are mixed by solid state reaction, requiring temperatures as high as 2000°C. From these studies it is observed that titania dissolves into zirconia and zirconia into titania. Only the intermediate compound ZrTiO₄ is obtained.

In the present work, we have studied the crystalline and amorphous phases formed in the TiO₂-ZrO₂ system prepared by the sol-gel technique. Phases were identified and analyzed with X-ray powder diffraction, and refined using the Rietveld method; their evolution as a function of temperature was also analyzed and their photo activity was evaluated in the 2,4 dinitro-aniline decomposition.

Experimental

Samples Preparation

The precursors for the synthesis of the sol-gel catalysts were titanium n-butoxide (98%, Aldrich) and zirconium n-butoxide (99%, Aldrich), with n-butanol (Baker, 99%) as solvent. Samples were prepared by mixing 3.3 moles of H₂O and 3.0 moles of n-butanol at 0°C under constant stirring. After adjusting the pH value to 3 with HNO₃, titanium and zirconium n-butoxide were added drop-by-drop to the initial solution for five hours, appropriated amounts of the corresponding alkoxides were used to

obtain 100, 90, 50, 10 and 0 wt % of TiO₂ in ZrO₂. The resulting suspensions were maintained under reflux and constant stirring until gelling. Samples were then dried at 70°C for 24 hours (fresh samples) and calcined at 400, 600 and 800°C for 4 h.

X-ray diffraction.

X-ray diffraction patterns of the samples packed in a glass holder were recorded at room temperature with CuK_α radiation in a Bruker Advance D-8 diffractometer that had $\theta-\theta$ configuration and a graphite secondary-beam monochromator. Diffraction intensity was measured between 10 and 110°, with a 2 θ step of 0.02° for 2.5 s per point. Crystalline structures were refined with the Rietveld technique by using FULLPROF98 code; peak profiles modeled with pseudo-Voigt functions contained average crystallite size as one of its characteristic parameters.

Photoactivity evaluation.

2,4 dinitroaniline photodecomposition was determined at room temperature as follows: to a flask containing 100 ml of an aqueous solution with 30 ppm of 2,4-dinitroaniline were added 100 mg of catalysts. After, the solution under stirring was irradiated in closed box with a black-ray UV lamp model XX-25L, with a $\lambda = 254$ nm and intensity of 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. The light intensity received by the vessel was 1560 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

The evolution of the 2,4-dinitroaniline decomposition in function of time was followed with a UV-Vis spectrometer Hewlett-Packard-8452 at fixed absorption band of 346 nm.

Results and Discussion

Zirconia was soluble in anatase, stabilizing the lattice. When the diffraction patterns of the pure titania samples

are compared with those of the samples containing 10 wt % ZrO₂, no phase associated with pure zirconia is observed, only anatase and rutile were identified. This means that the 10 wt % of ZrO₂ was dissolved in these two titania polymorphs. The incorporation of zirconium atoms into anatase stabilized the crystalline structure; it is the main phase after the sample was annealed at 800°C. An additional effect of zirconium atoms is to reduce the crystallite size of both anatase (5.7-24 nm) and rutile phases (49-51 nm).

After synthesis, the sample with 50:50 wt% amounts of titania and zirconia was amorphous, which transforms into the crystalline ZrTiO₄ phase when the sample was annealed at 600°C. When the sample was annealed at 800°C the amorphous phase was totally transformed into the crystalline one, which has the same crystallographic parameters as the phase obtained at 600°C, and the same average crystallite size (36-33 nm). The crystalline ZrTiO₄ phase corresponds to the only intermediate compound reported for this system. Our results show that the non-hydrolytic synthesis method is not a condition to obtain the compound without previous segregation of titania or zirconia as reported elsewhere (1).

The samples of pure zirconia and that with 10 wt % titania were amorphous after synthesis. The unmixed ZrO₂ crystallized 80 wt % into the tetragonal phase and the 20 wt % into the monoclinic phase. The tetragonal phase was stabilized by the hydroxylation in the sample. At this temperature only 19 wt % of the sample with 10 wt% titania crystallized, which indicates that the interaction between titania and zirconia precursors hindered crystallization. When the sample was annealed at 600°C, the diffusion of titania and zirconia precursors is favored to build the crystalline phases. The crystallite size of the tetragonal phase (15-18 nm) formed at 400°C was of the same order that the corresponding size of the phase obtained in unmixed zirconia (13-22 nm). This result indicates that titania inhibits crystallite growing; this is also valid for the monoclinic phase. This result contrasts with the observed effect of zirconia into the crystallization of the titania polymorphs, as it was detailed above, and the one reported for precipitated samples of the TiO₂-ZrO₂ system, where it is observed that titania hinders crystallization and favors the formation of monoclinic zirconia. Titania was dissolved in the tetragonal phase of zirconia, which made it stable even at 800°C.

The photocatalytic evaluation in the 2,4 dinitroaniline was made in the parent oxides and the TiO₂-ZrO₂-50-50 wt% (Fig. 1). Kinetic parameters were obtained with the Langmuir-Hinselwood equation for heterogeneous photocatalytic reactions (2). The results are tabulated in Table 9, and the activity will be discussed in function of the half time of the reaction ($t_{1/2}$).

In pure TiO₂, the better photoactivity is obtained for the sample in which anatase is the main phase 400°C ($t_{1/2}$ =10 min). When anatase and rutile are co-existing phases 600°C, a diminution of the activity was observed ($t_{1/2}$ =15.4 min). On the other hand pure ZrO₂, 400°C,

shows a good activity ($t_{1/2}$ =6.1 min) whereas in the sample treated at 600°C the activity diminishes ($t_{1/2}$ =15.5 min), this can be due to tetragonal phase transformation to monoclinic phase (Table 1). Such results show that the relative phases composition anatase/rutile for TiO₂ or tetragonal/monoclinic for ZrO₂ plays an important role in the photocatalytic activity. On the other hand, for the sample TiO₂-ZrO₂-50-50 a singular behavior is observed. When the sample was treated at 400 °C the activity was $t_{1/2}$ =72.7 min, whereas for the sample treated at 600°C the activity was $t_{1/2}$ =5.3 min. In these two samples for the former X-ray diffraction pattern shows only amorphous composition, while for the latter XRD spectra identified nanocrystalline ZrTiO₄ compound i.e. amorphous phase shows poor activity, whereas when crystallization initiates the activity observed notably increases. ZrTiO₄ is a semiconductor which generates an important hole-electron mobility between the conduction band and the valence band improving the photoactivity.

Table 1. Photodecomposition of 2,4 dinitroaniline on TiO₂-ZrO₂ pure and mixed oxides.

Composition	Half time (min)
TiO ₂ -400	10.0
TiO ₂ -600	15.4
TiO ₂ -ZrO ₂ (50:50)-400	72.7
TiO ₂ -ZrO ₂ (50:50)-600	5.3
ZrO ₂ -400	6.1
ZrO ₂ -600	15.5

Conclusions

From the exhaustive XRD characterization and Rietveld refinement of the spectra the main observations obtained are the following; i) the dissolving of zirconium into anatase and rutile produces microstrains that hinder crystallization; ii) the dissolving of titanium into the tetragonal and monoclinic phases of zirconia, crystallite growing is inhibited iii) the only intermediate ZrTiO₄ observed in this system was formed at 600°C; iv) the effect of the relative abundance anatase/rutile phases for TiO₂ and tetragonal/monoclinic for ZrO₂, and the high activity of crystalline ZrTiO₄ in the decomposition of the 2,4-dinitroaniline is shown.

Acknowledgements

We are acknowledge CONACYT support.

References

- I.H. Brown Jr; P. Duwez. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 132.
- T. Lopez; J. Hernandez; R. Gomez; F. Tzompantzi; E. Sanchez; X. Bokhimi, A. Garcia. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2001, 167, 101.



Caracterização de Catalisadores de Cu/ZrO₂

Augusto César Gesini Pires¹, Everaldo C.C. Araújo¹ e José Maria Corrêa Bueno¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luiz km 235, São Carlos- SP, CEP 13565-905, Fax (016) 260-8266, e-mail: jmc@power.ufscar.br

Introdução

Óxidos de zircônio têm sido amplamente utilizados como suporte para metais de transição, devido não apenas a um aumento da área superficial metálica e consequente diminuição do custo de catalisadores, mas também para modificações das propriedades eletrônicas do metal suportado. A zircônia foi escolhida para este estudo por ser um semiconductor tipo-p e também devido a sua estrutura ser muito particular, a qual apresenta alta concentração de vacâncias aniônicas (1,2). Cobre foi escolhido como metal a ser suportado por ser um conhecido elemento ativo para reações como redução de NO (1), oxidação de CO (1) e transformação de etanol (1).

Experimental

Preparação dos catalisadores

O suporte utilizado foi ZrO₂ monoclinica (90m²/g). Foram preparadas amostras contendo 2,5, 5, 10, 20 e 30% em massa de Cu. Todas as amostras foram preparadas por impregnação, utilizando-se metanol como solvente e Cu(NO₃)₂·3H₂O como fonte de Cu. As amostras foram calcinadas em ar por 5h a 500°C e ativadas em H₂ por 5h a 300°C.

Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Siemens D-5000, com monocromador de níquel e radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 40 mA com velocidade de varredura de 1°/min na faixa de 5° a 80°.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os espectros de TPR foram obtidos em um Micrometrics Pulse Chemisorb 2705 operado a pressão atmosférica sob fluxo de 5% de H₂ em N₂. O consumo de hidrogênio foi monitorado através de um detector TCD.

Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Os espectros DRIFTS de CO adsorvido foram coletados em um espectrômetro infravermelho Nicolet Magna 750 com reflectância difusa, transformada de Fourier e uma célula DRIFTS Spectra Tech para temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Difração de Raios X (DRX)

A figura 1 apresenta os difratogramas das amostras estudadas, podendo ser verificada a presença de CuO mássico para cargas de cobre acima de 5%. No entanto, torna-se evidente também que o aumento da carga de Cu proporciona o decréscimo da intensidade dos picos característicos da ZrO₂ monoclinica. Estes resultados sugerem que a interação Cu-O-Zr-O modifica a estrutura do suporte. Para a amostra contendo 30% em massa de Cu, pode-se verificar alguns picos típicos de ZrO₂ tetragonal, indicando a mudança de estrutura. Estes resultados estão de acordo com a literatura (3), a qual atribui a mudança de estrutura do suporte à interação metal-suporte.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

A figura 2 apresenta os perfis de redução dos precursores de CuO suportados em ZrO₂. As amostras com baixa carga de Cu (< 10% em massa) apresentam predominantemente espécies que se reduzem em região de baixa temperatura. Nesta região, verifica-se a presença de três picos, em temperaturas entre 200 e 240°C (α , α_2 e β). Esta baixa temperatura de redução sugere a existência de uma interação Cu-O-Zr-O, que resulta em um oxigênio de alta reatividade quando comparado com o CuO suportado em outros óxidos (2). O óxido de zircônia apresenta vacâncias aniônicas superficiais quando na

presença de íons bivalentes como Cu. Os resultados sugerem que estas vacâncias podem ter proporcionado as espécies de CuO de baixa temperatura de redução verificadas (1, 2).

Com o aumento do teor de Cu ($\geq 10\%$ em massa), há o predomínio de espécies que se reduzem em temperaturas mais altas. Nesta região, é possível verificar a existência de dois picos, entre 260 e 320°C (γ_1 e γ_2), que são atribuídos à redução de partículas de CuO mássico, verificadas nas análises de DRX. Com o aumento da carga de Cu, aumenta-se a cristalinidade das espécies de CuO formadas, proporcionando espécies de CuO mássico que não interagem com a ZrO₂ e se reduzem em temperaturas maiores (3).

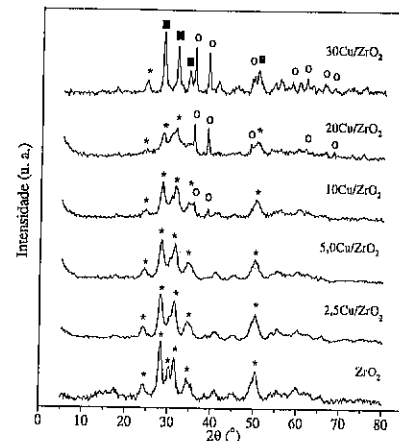


Figura 1. Difratoogramas de raios X para catalisadores de Cu/ZrO₂ e para ZrO₂ apenas. (o) CuO mássico; (*) ZrO, monoclinica e (•) ZrO, tetragonal.

Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A figura 3 apresenta a decomposição dos espectros DRIFTS de adsorção de CO para amostras contendo 5 e 20% em massa de Cu. Para a amostra 5Cu/ZrO₂, verifica-se a presença de uma banda simétrica em 2105 cm⁻¹, atribuída ao CO adsorvido em Cu⁺ (4). Com a elevação do teor de Cu para 20% em massa, pode-se verificar o surgimento de bandas em 2115 e 2122 cm⁻¹, atribuídas ao CO adsorvido em Cu^{II} (4). A presença de duas bandas relacionadas ao CO adsorvido em Cu^{II} sugere a existência de dois estados de íons Cu^{II} na superfície do catalisador, aqueles com coordenação quadrado-plana e aqueles com coordenação piramidal-tetragonal (5). Estes resultados sugerem que as amostras que contêm apenas espécies de CuO de baixa temperatura de redução não apresentam Cu^{II} em sua superfície, sendo esta espécie característica apenas das amostras que possuem espécies de CuO de alta temperatura de redução.

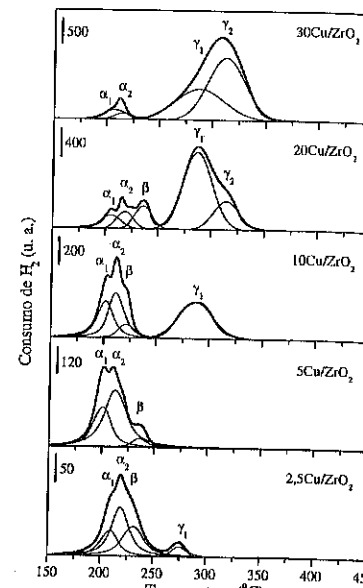


Figura 2. Espectros de TPR para os catalisadores de Cu/ZrO₂.

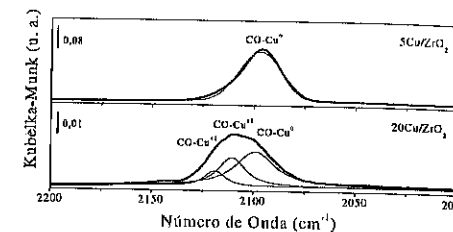


Figura 3. Espectros DRIFTS de CO adsorvido a 25°C para as amostras 5Cu/ZrO₂ e 20Cu/ZrO₂.

Referências Bibliográficas

1. W.-P. Dow; Y.-P. Wang, & T.-J. Huang *J. Catalysis* **1996**, *160*, 155.
2. R. M. Durán, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, **2000**.
3. R.-x. Zhou; T.-m. Yu; F. Chen & X.-m. Zheng *App. Surf. Science* **1999**, *148*, 263.
4. A. Dandekar & M. A. Vannice *J. Catalysis* **1998**, *178*, 621.
5. A. A. Davydov in *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, New York, **1984**.



CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CATALISADOR DE PENTÓXIDO DE NÍOBIO SUPOSTADO EM SÍLICA-ALUMINA.

Valdeilson Souza Braga, José Alves Dias*, Sílvia Cláudia Loureiro Dias* e Julio Lemos de Macedo.

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Materiais e Combustíveis (LCM), Grupo de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70919-970. E-mail: jdias@unb.br ou scdias@unb.br

Introdução

Sistemas contendo nióbio tem sido fonte de estudos em decorrência de sua atividade catalítica em diversas reações, em especial pela sua significativa seletividade e atividade redox (1).

O Nb₂O₅ tem sido suportado em diferentes matrizes de óxidos tais como sílica e alumina (1-3). Estudos utilizando a alumina como suporte e o precursor NbCl₅ impregnado por deposição química em fase vapor (CVD), mostraram que os catalisadores com baixa percentagem de nióbio apresentam uma alta densidade de sítios ácidos, enquanto que um decréscimo na atividade ácida na superfície da nióbia-alumina foi observado com o crescente teor de nióbio (2).

Este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e caracterizar suas estruturas e acidez por meio das técnicas de DRX, TGA-DTA, DRIFTS e Calorimetria.

Experimental

Preparação.

Os catalisadores de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ foram preparados através da seguinte metodologia: foi adicionada sílica-alumina (forma protônica) e depois oxalato amoniacal de nióbio em um balão de fundo redondo contendo água destilada. O sistema foi mantido aberto em agitação, elevando-se a temperatura até 80 °C até secagem da água. Os sólidos foram triturados em gral de ágata e tratados em uma estufa a 100 °C por 2 h e posteriormente ativado a 800 °C por 3h.

Caracterização das amostras

Difração de raios-X: as amostras de Nb₂O₅ e do Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X, Rigaku D/Max-2A/C, com

radiação Cu Kα = 1,5418 Å, ângulo 2θ variando de 2 a 60° e varredura de 1,8°/min.

Análises térmicas (TGA-DTA): os termogramas foram obtidos em um instrumento modelo SDT 2960 da TA Instruments, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1400 °C. Antes das análises, as amostras foram calcinadas a 800 °C por 3h.

Espectroscopia na região do infravermelho: os espectros de DRIFTS foram obtidos com 256 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ a 450 °C, utilizando uma cela de aquecimento num espectrofotômetro Bruker Equinox-55.

Calorimetria de adsorção de piridina: as análises, das amostras calcinadas a 200, 250, 300 e 600 °C, foram feitas em um calorímetro modelo ISC 4300 da CSC (Calorimetry Sciences Cooperation).

Resultados e Discussão

Difração de raios-X

Os padrões de raios-X do Nb₂O₅ e das amostras de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ calcinadas a 800 °C (Figura 1) mostram que os catalisadores com teores de 15, 20 e 25 % de Nb₂O₅ apresentam picos em torno do ângulo 2θ = 22,7; 23,5; 25,0; 28,5; 28,6; 36,7; 45,0; 46,4; 51,1; 55,4 e 58,7, os quais são relativos às reflexões do Nb₂O₅ calcinado a 800 °C que corresponde às fases M e B (3). Porém os catalisadores com 2 e 5% não apresentam picos definidos, o que demonstra um alto grau de dispersão do Nb₂O₅ na superfície do SiO₂-Al₂O₃. O SiO₂-Al₂O₃ o e o Nb₂O₅ (calcinado abaixo de 450 °C) mostraram um padrão amorfo.

Análises térmicas (TGA-DTA)

Os termogramas (DTA) do Nb₂O₅ e do Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ mostraram picos relativos às transições de fase cristalina, ocorrendo nas seguintes temperaturas: 567,8 °C (Nb₂O₅); 1348,9 °C (5%); 1352,3 °C (10%), 1354,1 °C

(15%), 1349,8 °C (20%) e 1361,9 °C (25%) de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃. As modificações estruturais apresentadas no SiO₂-Al₂O₃, em ~ 400 a 600 °C, são associadas à remoção do OH dos grupos silanos e em ~ 1000 °C, à remoção de grupos orgânicos incrustados (4).

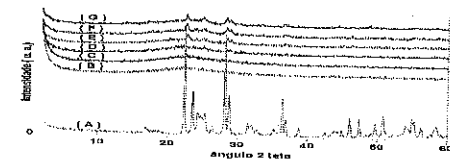


Figura I: Difratoogramas de raios-X das amostras calcinadas a 800 °C de: (A) Nb₂O₅; (B) 2%; (C) 5%; (D) 10%; (E) 15%; (F) 20% e (G) 25% de Nb₂O₅ em Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de DRIFTS, na região dos grupos OH (3000 a 4000 cm⁻¹) apresentados na Figura II, demonstram a existência de OH do tipo I (grupos OH terminais), II (OH contendo oxigênio em ponte) e III (OH multicentro) presentes no SiO₂-Al₂O₃ (1,5). Nos sistemas suportados pode-se observar somente os grupos OH terminais, os quais são consumidos mediante a reação com nióbio utilizado na impregnação. As hidroxilas em torno de 3230 e 2723 são consumidas primariamente na reação ou posteriormente removidas em decorrência do tratamento térmico e formação do Nb₂O₅.

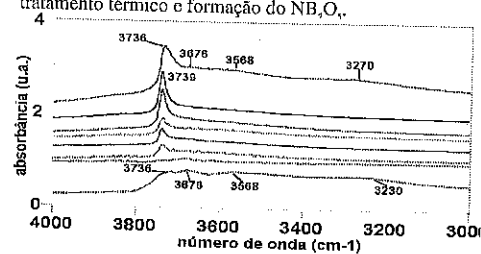


Figura II: Espectros de DRIFTS (de cima para baixo): SiO₂-Al₂O₃ (sem calcinar); Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, 2%; 5%; 10%; 15%; 20%; 25% e SiO₂-Al₂O₃ (ambas amostras a 800 °C).

Calorimetria de adsorção de piridina

Dados preliminares de calorimetria de adsorção de piridina em meio líquido foram obtidos nos diferentes sólidos em várias temperaturas de calcinação (Tabela 1). Análise destes resultados demonstra uma diminuição da acidez mediante a adição de Nb₂O₅ acima de 10% no suporte. Dois fatores são importantes nesta redução: o excesso de Nb₂O₅ consome parte dos grupos OH e o aumento na temperatura de calcinação remove parte dos sítios de Brønsted presentes nas estruturas dos sólidos. Observa-se a maior acidez amostra 10%, calcinada a 300 °C, possivelmente pela dispersão do Nb₂O₅ próximo do teor da monocamada, originando sítios mais ácidos em decorrência das interações entre o Nb₂O₅ e o suporte.

Tabela 1. Dados iniciais de entalpia de interação com piridina (ΔH/ kcal mol⁻¹) das diferentes amostras de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

Temperatura de calcinação	Teor de Nb ₂ O ₅ (%)					
	2	5	10	15	20	25
200	*	32.6	25.9	28.9	*	*
250	29.2	29.7	32.0	23.2	17.6	8.9
300	*	30.2	36.2	*	*	*
600	*	20.9	17.5	*	*	*
800	26.4	19.9	18.7	13.1	8.5	2.5

* análises não efetuadas ainda.

Conclusões

A impregnação do óxido de nióbio na estrutura de SiO₂-Al₂O₃ ocorre por meio da interação entre as hidroxilas do suporte (OH ligado ao silício, ao alumínio ou em ponte) e o precursor de nióbio. A maior acidez correspondeu aos sólidos com teores em torno de 10% de Nb₂O₅, provavelmente sendo este o limite para formação da monocamada.

Os catalisadores com teores de Nb₂O₅ menores que 15%, tiveram uma maior dispersão dos cristais na superfície do suporte, o que foi comprovado pelo não surgimento de picos correspondentes às fases cristalinas do Nb₂O₅, quando calcinado a 800 °C. Através do comportamento térmico das amostras de 5 a 25% Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, pode-se atribuir a origem do pico em torno de 1356 °C, a transição de fase do Nb₂O₅ (fase cristalina "H") formada a partir de aquecimentos do óxido acima de 1000 °C.

Agradecimentos

Agradecemos a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelas amostras de Nb₂O₅ e do oxalato amoniacal de nióbio, à professora Edl M. Guimarães (IG/UnB) pelos difratogramas, a FINEP/CTPETRO, FINATEC e UnB/IQ pelos auxílios.

Referências Bibliográficas

1. L. J. Burcham; J. Datka; I. E. Wachs, J. Phys. Chem. B, **1999**, 103, 6015.
2. C.L.T. Da Silva; V. L. Camorim; J. J. Zotin; M. L.R. D. Pereira; A. D. Faro; Catal. Today, **2000**, 57, 209.
3. E. I. Ko, J. G. Weissman, Catal Today, **1990**, 8, 27.
4. A. Corma; J. Pérez-Pariente, Appl. Catal., **1990**, 63, 145.
5. M. I. Zaki; M. A. Hasan; F. A. Al-Sagheer, Colloids and Surfaces. **2001**, 190, 261.



Catalisadores suportados para hidrogenação do adipato de dimetila

Adriana M. Silva¹, Sabrina M. Santos¹, Elizabete Jordão¹, Marco A. Fraga^{2*}

¹Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, DESQ/FEQ/UNICAMP, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Campinas/SP, C.P. 6066, CEP 13083-970, Fax (19) 2788-3946.

²Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82/518, Rio de Janeiro/RJ, marcofra@int.gov.br.

Introdução

A hidrogenação de ácidos e ésteres dicarboxílicos é um processo industrialmente importante na síntese de uma variedade de produtos em química fina. Dentre eles pode-se destacar os dióis que são largamente empregados como matérias-primas na síntese de poliésteres, poliuretanos, vernizes, adesivos, auxiliares têxteis e farmacêuticos, fragrâncias, revestimentos de superfícies e na produção de polímeros biodegradáveis (1).

Os catalisadores convencionalmente empregados nos processos industriais são constituídos de crometo de cobre ou zinco ou RuO₄. Entretanto, estes sistemas requerem severas condições de reação: pressão variando de 20 - 30 MPa e temperaturas entre 423 - 523 K. Recentemente, têm sido relatados catalisadores mais promissores à base de metais nobres. Porém, tem-se observado que a combinação da natureza e quantidade de metal nobre/aditivo é sensível à estrutura molecular do substrato (2), estimulando a busca por sistemas específicos para cada processo.

Este trabalho tem como objetivo apresentar resultados referentes à hidrogenação do éster dimetílico do ácido adípico (adipato de dimetila), escolhido como substrato devido à relevância dos compostos C₆ na indústria da química fina (3).

Experimental

Catalisadores monometálicos à base de Pd, Pt, Rh e Ru foram preparados por impregnação com excesso de solvente a partir de precursores clorados. Uma γ-alumina comercial (Degussa, 104 m²/g) foi usada como suporte. Catalisadores bimetalílicos à base de Ru contendo Co, Cu, Fe, Sn ou Zn foram preparados a uma razão atômica de Ru:Me=1:2. Todos catalisadores foram calcinados e reduzidos a 673 K.

A hidrogenação do adipato de dimetila (40 mmol) foi realizada em um reator semi-batelada a 5 MPa e 528 K. Amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e analisadas por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

A hidrogenação do adipato de dimetila (AD) é uma reação bastante complexa uma vez que pode levar à formação de uma série de produtos. Tendo como base as principais reações, ou seja, a hidrogenação e hidrogenólise, pode-se listar como produtos mais relevantes a caprolactona (CPL), oxepano (OXE), éster monometílico do ácido adípico (EMM), hexanol (HeOH), metanol (MeOH) e o diol propriamente dito, no caso o 1,6-hexanodiol (DIOL), cujas estruturas são apresentadas no esquema simplificado da Figura 1.

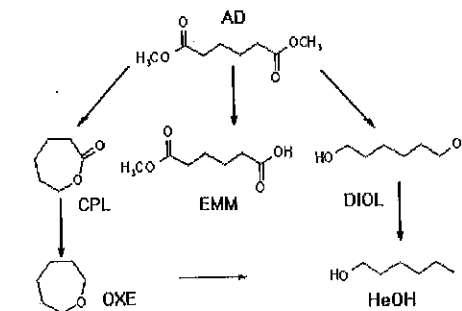


Figura 1. Esquema simplificado da reação.

Os catalisadores monometálicos à base de metal nobre mostraram-se bastante ativos, seguindo a ordem

Ru > Rh > Pd > Pt. Por outro lado, deve-se ressaltar que todos os sistemas revelaram-se totalmente não seletivos à formação de diol. De fato, uma distribuição de produtos semelhante foi observada para Rh, Pd e Pt. No caso do Ru, contudo, verificou-se uma estreita faixa de produtos, tendo sido formado majoritariamente o EMM, proveniente da reação de hidrogenação de um único grupamento éster, atingindo uma seletividade de 41% com 76% de conversão em 10 h de reação.

Com base nesses resultados, o Ru foi utilizado como metal nobre base para a avaliação dos efeitos proporcionados pela introdução de diferentes aditivos. A adição de um segundo metal diminuiu a atividade do sistema, sendo esse efeito mais dramático no caso do uso de Cu e Zn.

A Figura 2 apresenta a distribuição de produtos obtida com os sistemas bimetálicos após 15 h de reação. Ressalta-se que os dados apresentados mostram apenas os produtos detectados em quantidades mais relevantes, embora tenha sido encontrado traços de outros compostos, inclusive CPL e OXE.

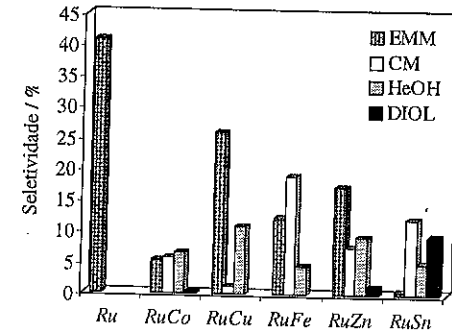


Figura 2. Distribuição de produtos sobre os catalisadores à base de Ru após 15 h de reação.

É notória as drásticas diferenças causadas nos catalisadores pela presença de aditivos; a formação de EMM pela hidrogenólise do AD é ainda marcante, à exceção do uso de RuSn. A produção de caproato de metila (CM), que seria decorrente da hidrogenólise/hidrogenação total de um dos grupamentos éster do substrato, aparece agora como significativa, sendo favorecida sobre RuFe. Esse comportamento pode estar associado à facilidade de formação de ligas Ru-Fe com desempenho diferenciado. Deve-se ressaltar a tímida formação de DIOL observada com as amostras RuCo e RuZn e, de forma mais expressiva sobre o catalisador RuSn.

O sistema RuSn destaca-se facilmente dos demais pela alta atividade e alguma seletividade a um composto de interesse comercial. Sendo assim, a reação foi acompanhada até que praticamente todo o substrato tivesse sido consumido (conversão > 98%). O mesmo foi

feito com uma outra amostra contendo uma razão Ru:Sn de 1:1, a fim de verificar a influência do teor deste aditivo.

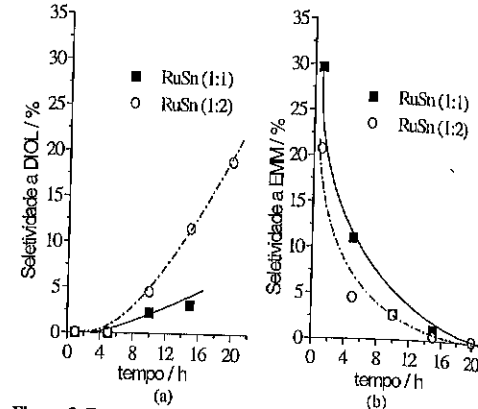


Figura 3. Formação de 1,6-hexanodiol e éster metílico do ácido adípico sobre o sistema RuSn.

Pôde-se observar que a formação de DIOL aumenta ao longo da reação para ambos os sistemas (Fig. 3a). Porém, seu comportamento é bastante favorecido em teores mais elevados de Sn. A análise da evolução do EMM (Fig. 3b) mostrou uma tendência contrária. Esses resultados podem indicar a formação de DIOL proveniente também da hidrogenação do EMM. Porém, não se pode excluir até então a possibilidade de modificações superficiais ao longo da reação gerando sítios mais seletivos à formação de DIOL. Com efeito, alguns autores têm relatado períodos de indução em sistemas à base de Ru (2,4).

Conclusões

Catalisadores de Ru são bastante ativos na redução do adipato de dimetila, favorecendo a formação do éster monometílico do ácido adípico. A introdução de aditivos diminui a atividade mas, no caso do Sn, permite a produção de 1,6-hexanodiol.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Degussa pelo fornecimento da alumina utilizada neste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. M. Toba, S. Tanaka, S. Niwa, F. Mizukami, Z. Koppány, L. Guezzi, K-Y Cheah, T-S Tang *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 243.
2. M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva *Appl. Catal. A* **2001**, *217*, 253.
3. R.M. Deshpande, V.V. Buwa, C.V. Rode, R.V. Chaudhari, P.L. Mills *Catal. Comm.* **2002**, *3*, 269.
4. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, J. *Catal.* **1998**, *176*, 215.



Deposição de carbono e estabilidade dos catalisadores de Ni-La/Al₂O₃ para reforma a vapor de metano

Natália V. Parizotto¹, J. Liberatori², S.P.O. Rios², C. M. P. Marques¹, J. M. C. Bueno²

¹ Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química, clelia@dq.ufscar.br

² Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia Química, jmc@power.ufscar.br

Introdução

A geração de hidrogênio a partir do gás natural é realizada em larga escala pelo processo de reforma a vapor do metano, reação [1]. Esta reação é fortemente

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ($\Delta H_{298}^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$) [1]
endotérmica e reversível. Para favorecer a formação de H_2 , opera-se a altas temperaturas (de 500 a 800°C) (1). Além da reação 1 e da reação shift, ocorrem também as reações [2] e [3] que conduzem a deposição de carbono.

$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ [2]
 $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ [3]

Para suprimir as reações de formação de carbono e conseqüentemente evitar uma desativação por deposição de coque opera-se industrialmente com excesso de vapor de água na alimentação do reator, mas há um alto consumo de energia para aquecer o excesso de água (2). Por isso, promotores que estabilizem a estrutura e que também minimizem a deposição de coque sobre os catalisadores de Ni/Al₂O₃ são de grande interesse da indústria química.

O objetivo deste trabalho é então estudar o efeito da adição de óxido de lantânio na estabilização da estrutura de catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃, e desenvolver métodos acelerados de medidas de estabilidades para reação de reforma a vapor do metano.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

A modificação do suporte com diferentes quantidades de La₂O₃ foi feita por impregnação da alumina (Engelhard) com solução aquosa de nitrato de lantânio La(NO₃)₃·xH₂O (Aldrich), sob aquecimento (60°C). A amostra foi seca a 100°C por 12h e calcinada a 900°C por 8h em fluxo de ar sintético. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min.

A adição da fase ativa, foi efetuada por impregnação com solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado

Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich) na concentração desejada. Em seguida, a amostra foi seca por 12h a 100°C e então submetida a tratamento térmico por 2h a 450°C em fluxo de ar sintético (2°C/min). As amostras 15Ni/Al₂O₃ e 15Ni/xLa-Al₂O₃ (x = 1 e 12) também foram calcinadas a 800°C.

Ensaio de Atividade e ensaio acelerado de estabilidade

Os ensaios de atividade foram feitos em microreator de leito fixo e os efluentes analisados por cromatógrafo de gás. Os ensaios foram feitos em duas etapas: Ensaio de Atividade (EA) e Ensaio de Estabilidade (EE), com alimentação de H₂ e N₂ como gás de arraste. O EA foi feito a 500°C e razão vapor/carbono (V/C) igual a 2. Para os ensaios EE aumentou-se a temperatura acima de 600°C e reduziu-se a razão V/C para 1/2. Através dos dados coletados era calculada a conversão do metano.

Caracterização

Os perfis de TPR foram obtidos a partir de redução em fluxo de 5% H₂/N₂ com aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C. Os difratogramas de Raios X, foram obtidos por radiação CuKα, a 2°/min, com ângulo de varredura de 10 a 75°.

Resultados e Discussão

Difração de Raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos diferentes suportes preparados. Os picos em 33,6, 37,5, 39,4, 45-46 e 67,4° correspondem à γ-alumina (3,4). Com a adição de lantânio não se observa a formação de outras fases de alumina quando calcinados na temperatura até de 900°C. O aumento do teor de lantânio provoca a diminuição na intensidade dos picos da γ-alumina, provavelmente devido ao efeito de difusão do lantânio na estrutura da Al₂O₃, o que conduz a menor organização na estrutura.

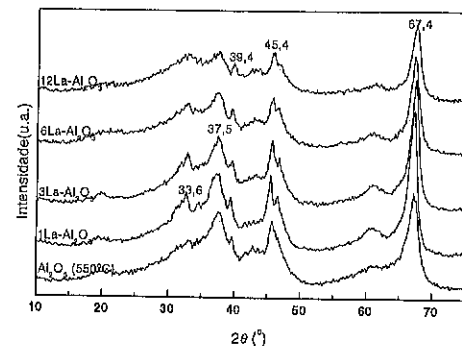


Figura 1. Difratoogramas de Raios X do suporte modificado com diferentes teores de óxido de lantânio calcinados a 900°C.

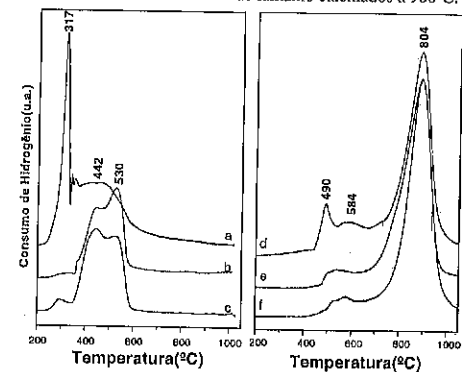


Figura 2. Perfis de TPR de amostras calcinadas a 450°C (a) 15Ni/Al₂O₃, (b) 15Ni/1La-Al₂O₃ e (c) 15Ni/12La-Al₂O₃ e as amostras calcinadas a 800°C: (d) 15Ni/Al₂O₃, (e) 15Ni/1La-Al₂O₃ e (f) 15Ni/12La-Al₂O₃.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR são mostrados na Figura 2. As amostras calcinadas a 450°C apresentam os picos de redução todos abaixo de 800°C. Com o aumento do teor de La observa-se aumento de espécies de NiO de baixa temperatura de redução. Com o aumento da temperatura de calcinação (800°C) verifica-se pico, na região de 600°C, característico de redução de aluminato de níquel NiAl₂O₄ (5). Os picos em menor temperatura (400°C) são atribuídos a Ni em forma facilmente redutível (NiO segregado) (6).

Ensaios de Reforma a Vapor

As amostras submetidas a ensaio de reforma a vapor do metano foram Ni/Al₂O₃ e Ni/x-La-Al₂O₃ (x= 1 e 12). Na Tabela 1 estão apresentadas as conversões inicial e final durante os ensaios de EA e BE. No resultados de EA observa-se que a adição de lantânio entre 1 e 12% não

mostra uma variação significativa na atividade catalítica. No entanto os resultados de BE mostram que o catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou a formação de coque a 600°C, levando ao bloqueio do leito catalítico após 5h de reação, já catalisadores contendo La apresentaram-se estáveis nesta mesma condição. O catalisador 15Ni/12La-Al₂O₃ apresentou a formação de coque a 640°C, com bloqueio do leito após 5 h.

Tabela 1. Conversão de Metano para ensaio de atividade e estabilidade durante Reação de Reforma a Vapor do CH₄.

Amostra	Conversão EA (%)		Conversão BE (%)	
	Inicial	Após 2h	Inicial	Após 5h
15Ni/Al ₂ O ₃	12	15	22,2	b
15Ni/1La-Al ₂ O ₃	15,0	16,3	24,7	25
15Ni/12La-Al ₂ O ₃	11,7	12,5	18,6	18,2
15Ni/12La-Al ₂ O ₃ ^c	-	-	22,0	b

(a) Conversão calculada por $(CH_4_{inicial} - CH_4_{final})/CH_4_{inicial}$
(b) Leito catalítico bloqueado pela formação de coque
(c) Ensaio feito a 640°C

Conclusões

A adição de La diminui a formação de aluminato de níquel e reduz as interações NiO-suporte. Além disso, estabiliza a fase γ -alumina do suporte de partida.

Em condições de ensaio acelerado de estabilidade a presença do La promove um pequeno aumento da resistência a deposição de coque nos catalisadores contendo alta carga de Ni e obtidos em baixa temperatura de calcinação.

Agradecimentos

FINEP/PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

1. D.L. Trimm *Catalysis Today* 1999, 49, 3-10.
2. O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto *Appl.Catal. A: Gen.* 1996, 136, 49-56.
3. A. Vazquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro *J. of Solid State Chem.* 1997, 128, 161-168.
4. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pensilvania USA, 1994.
5. B. S. Liu, C. T. Au *Appl.Catal. A: Gen* 2003, 244, 181-195.
6. J. M. Assaf, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1992.



Oxidação parcial do metano em catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃

Ana Cláudia S. F. Santos⁽¹⁾, Lisiane Veiga Mattos⁽²⁾, Fábio B. Noronha⁽³⁾, José M. C. Bueno^{(1)*}

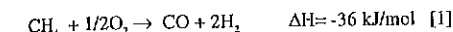
⁽¹⁾ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, Cep 13565-905, São Carlos, SP, Brasil, jmc@power.ufscar.br.

⁽³⁾ Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Av. Venezuela, 82, CEP 20081-310, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

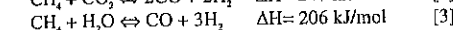
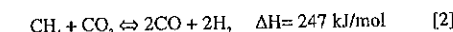
Introdução

A oxidação parcial do metano (OPM) tem sido um grande atrativo para se produzir gás de síntese por apresentar uma razão H₂/CO adequada para processos com a síntese de metanol e Fischer-tropsch (1).

A OPM pode proceder diretamente da reação [1]:



Entretanto muitos trabalhos sugerem um mecanismo via dois passos para a OPM em que primeiro ocorre uma oxidação total do metano formando CO₂ e H₂O seguida das reações de reformas seca e vapor conforme reações [2] e [3], respectivamente.



A céria apresenta propriedades especiais como suporte de catalisadores podendo afetar a dispersão dos metais suportados e promover a redução e oxidação dos metais nobres. Além disso, possui uma propriedade importante de estocar oxigênio e ativar moléculas como CO₂ e CH₄ (2-3). A utilização da alumina com a céria como suporte para catalisadores permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de alta estabilidade térmica e elevada área superficial da alumina com as propriedades da céria (2). Dessa forma o presente trabalho tem como objetivo estudar os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ e investigar o efeito do teor céria sobre alumina nas propriedades catalíticas para a reação de oxidação parcial do metano.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os óxidos CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ foram preparados por impregnação da alumina com uma solução aquosa de (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]. O suporte CeO₂ foi preparado através da calcinação do sal (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]. Os catalisadores foram preparados através da impregnação do suporte com uma solução de H₂PtCl₆.6H₂O em etanol. Para todos as amostras o teor de Pt foi de 1% peso. Os catalisadores foram indicados por Pt/Al, Pt/Ce Pt/xCeAl onde Ce e Al representam CeO₂ e Al₂O₃, respectivamente e x é a carga em % mássica de CeO₂.

Testes de atividade catalítica

Os testes foram realizados com massa de 30 e 50 mg de catalisador em reator tubular de quartzo de fluxo contínuo. As vazões totais de alimentação do reator variaram entre 60 e 100 ml/min. A composição da alimentação foi de 2:1 (CH₄:O₂). Antes da reação, a amostra foi ativada com uma mistura de H₂/N₂ até temperatura de 773 K, por 1 h. Os testes foram realizados com temperatura entre 773 K e 1073 K.

Os efluentes do reator foram analisados utilizando um cromatógrafo Varian 3800 com detectores TCD. Todos os gases foram provenientes da AGA.

Caracterização dos catalisadores

A medida de estocagem de oxigênio foi realizado conforme descrito na literatura (4).

Resultados e Discussão

O perfil de atividade em função da temperatura para os catalisadores em estudo está apresentado na Figura 1. Observa-se que embora PtCeO₂ apresenta uma baixa área superficial em relação a Pt/Al₂O₃(2), a atividade específica da Pt/CeO₂ é maior do que para Pt/Al₂O₃. Para

os catalisadores de Pt/CeO₂/Al₂O₃, verifica-se o aumento da atividade com o aumento da carga de céria. A amostra Pt/12CeO₂/Al₂O₃, contendo 12% de céria apresenta atividade superior que Pt/CeO₂.

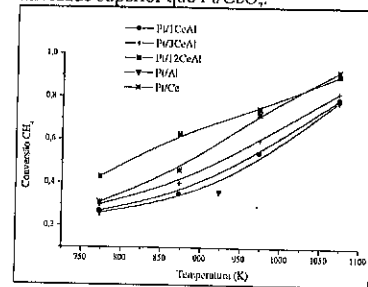


Figura 1. Conversão de CH₄ em função da temperatura de reação. Dados de ativação: vazão de alimentação=60 ml/min; massa de catalisador =50 mg.

Os resultados de DRX realizados para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ mostraram que para teores de céria maiores que 6%, nano-cristalitos de céria sob a alumina são formados enquanto que para teores de céria menores que 3%, a céria está na fase amorfa (2). Além disso, para teores de 1% de céria tem-se uma forte interação entre céria e alumina levando a formação de uma fase superficial do tipo CeAlO, que causa a estabilização das propriedades texturais do suporte.

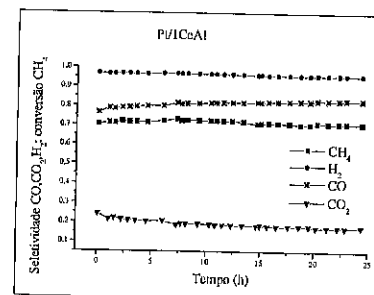


Figura 1. Resultados de estabilidade para Pt/1CeAl. Vazão total de 100 ml/min e 30 mg de catalisador

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os testes de estabilidade realizados a 1073 K para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃, com teores de céria de 1 e 12 % em peso, respectivamente. Nesta figuras verifica-se que com aumento do teor de céria tem-se um aumento da estabilidade em relação a distribuição de produtos. Verifica-se também que além do aumento da atividade tem-se um aumento da seletividade para CO e H₂ com o aumento do teor de céria.

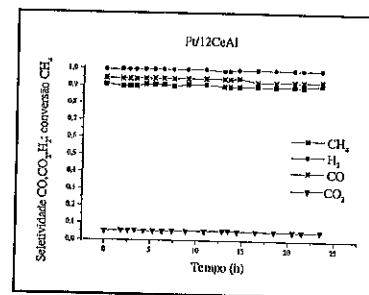


Figura 3. Resultados de estabilidade para Pt/12CeAl. Vazão total de 100 ml/min e 30 mg de catalisador

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da medida da capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃. Com o aumento do teor de céria observa-se um aumento da OSC. Apesar dos valores de OSC para os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ serem significativamente menores que para Pt/CeO₂, nas condições experimentais adotadas, os catalisadores de Pt/CeO₂ e Pt/12CeO₂-Al₂O₃ apresentaram estabilidade em relação a atividade e seletividade similares entre si.

Tabela 1. Capacidade de estocagem de oxigênio

Amostra	OSC(μmoles/g-cat)
Pt/3CeAl	4
Pt/6CeAl	20
Pt/12CeAl	27
PtCe	626

Conclusões

A atividade, seletividades para CO e H₂ e estabilidade para distribuição de produtos para os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ aumentam com o teor de céria. A modificação de Al₂O₃ com CeO₂ resulta em efeito positivo na atividade em relação ao uso como suporte dos óxidos individuais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. D. Qin; J. Lapszewicz; X. Jiang *J. Catal.* **1996**, 159, 140.
2. S. Damyanova; C. A. Perez; J. M. C. Bueno *Appl. Catal. A: Gen* **2002**, 234, 271.
3. A. Trovarelli *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, 38, 439.
4. L. V. Matos, E. R. de Oliveira, P. D. Resende, F. B. Noronha, F. B. Passos *Catal. Today* **2002**, 77, 245.



Síntese Direta do Dimetil Éter - Avaliação Preliminar de Catalisadores

Flávia de S. Ramos; Isis N. de Souza, Eduardo A. L. da Rocha, José Luiz F. Monteiro e Luiz E. P. Borges

Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia; Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, CEP 22290-270, Rio de Janeiro (RJ), Brasil; email: dSpizar@epq.ime.br

Introdução

O dimetil éter (DME) é utilizado hoje como substituto dos cloro fluorcarbonos, CFCs, em sprays (1). No entanto, as propriedades físico-químicas do DME o posicionam como um substituto potencial tanto do GLP quanto do óleo diesel (2, 3), com especial interesse para este último.

O DME é obtido pela reação de desidratação do metanol. A reação pode ser conduzida em reator separado, a partir do metanol (processo em duas etapas), ou em um único reator, a partir do gás de síntese com um sistema catalítico bifuncional (processo direto).

As reações do processo de síntese do DME são:

- Síntese do metanol
 $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$
- Síntese do DME - desidratação do metanol
 $2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Reação de shift
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Do ponto de vista termodinâmico, a síntese direta do DME a partir do gás de síntese é mais favorável do que a síntese em duas etapas (2, 5). Isto ocorre porque a conversão de equilíbrio do gás de síntese na síntese direta é muito maior do que na síntese do metanol. Com isso pode-se esperar que o custo da produção no processo direto seja menor do que no processo em duas etapas.

Os dois processos vêm sendo propostos para a indústria. A Haldor-Topsoe patenteou um processo para a síntese do DME em duas etapas, ou seja, o metanol e o DME são produzidos em reatores diferentes (4). Já a NKK (3), que possui uma planta piloto em operação, propõe a produção do DME pelo processo direto, ou seja, partindo do gás de síntese e produzindo o metanol e o DME em um único reator.

O sistema catalítico para a síntese direta do DME deve possuir duas funções: uma função hidrogenante para a

síntese de metanol e uma função ácida para a reação de desidratação.

Diversos autores estudaram a síntese direta do DME. TAKEGUCHI et al. (2) avaliaram catalisadores híbridos compostos por Cu-Zn-Ga e ácidos sólidos; LI et al. (5) e JIA et al. (6) estudaram catalisadores híbridos a base de Cu; e GB et al. (7) estudaram catalisadores bifuncionais, utilizando diferentes métodos de preparação. Outros autores estudaram a reação de desidratação separadamente (8).

Neste trabalho foram avaliados diferentes catalisadores para a reação de desidratação. O catalisador com melhor rendimento, em associação com um catalisador de síntese de metanol, foi também testado na síntese direta do DME.

Experimental

Os seguintes produtos foram utilizados: mistura padrão H₂/CO com razão molar 1,1/1,0 (IBG), metanol PA (Vetec), ácido acético glacial (Vetec).

Um catalisador comercial foi utilizado para a reação de síntese de metanol. Os catalisadores testados para a reação de desidratação foram: γ-Al₂O₃ e as zeólitas HY, Hβ e HZSM-5.

Os testes foram realizados em um reator batelada tipo autoclave, com capacidade de 300 mL e aquecimento por forno elétrico. O reator era equipado com uma entrada de gás, um termopar tipo K, um transdutor de pressão e uma válvula de segurança. O reator e o forno eram acoplados a uma central de controle digital, com controle e indicação da temperatura e indicação da pressão. O catalisador era posicionado numa cesta a meia altura do reator, evitando o contato direto com as paredes.

Os catalisadores de desidratação foram peletizados com a adição de 15% de α-Al₂O₃ e pequenas quantidades de uma solução de ácido acético a 5%. O material

moldado era seco a 120°C por 1 hora e calcinado a 500°C por 1 hora (rampa de aquecimento de 10°C/min).

Nos testes de desidratação, 30 mL de metanol eram alimentados ao reator. Os catalisadores previamente pesados eram então colocados na cesta e o reator fechado. A temperatura e o tempo dos testes de desidratação foram de 250°C e 90 minutos, respectivamente. Após a reação, o reator era resfriado em banho de gelo, despressurizado e o volume de metanol residual medido.

Nos testes utilizando gás de síntese, o catalisador de metanol era reduzido com H₂ a 230 °C por 2 horas (rampa de aquecimento de 5°C/min). Após a redução, o reator era resfriado e o H₂ liberado. Alimentava-se então 50 bar de gás de síntese. O reator era aquecido até a temperatura do teste e a reação era monitorada pela queda de pressão (tempo de reação de 90 minutos).

Cálculos termodinâmicos preliminares indicam que, nas condições empregadas, todos os reagentes e produtos encontram-se em fase gasosa.

Resultados e Discussão

Desidratação do Metanol

A Tabela 1 apresenta os resultados de conversão obtidos para a reação de desidratação do metanol.

Tabela 1. Conversões obtidas para a desidratação do metanol em fase gás (250°C, 90 min).

Catalisador	HY	HZSM-5	γ -Al ₂ O ₃	H β
X, %	40,0	66,7	4,5	60,0

A zeólita HZSM-5 apresentou o melhor rendimento. De uma forma geral, a conversão aumenta com o aumento da acidez dos catalisadores.

A zeólita HZSM-5 foi então testada em associação com o catalisador industrial de metanol. Conforme esperado, a adição do catalisador de desidratação provoca um aumento na conversão do gás de síntese (Figura 1).

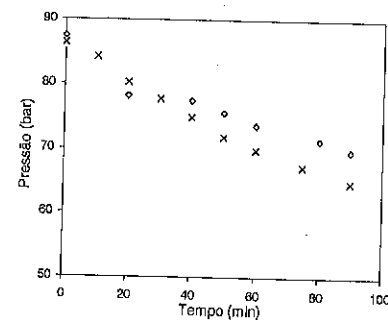


Figura 1. Evolução da pressão reacional em função do tempo. \circ síntese do metanol; \times síntese do metanol + DME

Estes resultados devem ser encarados com reserva, uma vez que as condições hidrodinâmicas do reator não são ideais.

Conclusões

As zeólitas ácidas HZSM-5 e H β , materiais disponíveis comercialmente, apresentam grande potencial para utilização na reação de desidratação do metanol. Em associação com um catalisador de síntese de metanol, estas zeólitas podem ser usadas em um novo processo de síntese direta do DME a partir do gás de síntese.

A continuidade deste trabalho prevê o teste em unidade contínua dos catalisadores (e sistemas catalíticos) mais promissores.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, Finep e Petrobras pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- www.aboutdme.org, capturado em 10/04/2003
- T. Takeguchi; K. Yanagisawa; T. Inui; M. Inoue *Applied Catalysis A: General* **2000**, *192*, 201.
- www.nkk.co.jp, capturado em 10/04/2003
- www.topsoe.com, capturado em 10/04/2003
- J. Li; X. Zhang; T. Inui *Applied Catalysis A: General* **1996**, *147*, 23.
- M. Xu; J. Lunsford; D. Goodman; A. Bhattacharyya *Applied Catalysis A: General* **1997**, *149*, 289.
- M. Jia; W. Li; H. Xu; S. Hou; Q. Ge *Applied Catalysis A: General* **2002**, *233*, 7.
- Q. Ge; Y. Huang; F. Qiu; S. Li *Applied Catalysis A: General* **1998**, *167*, 23.



Atividade catalítica do complexo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(DMSO)] em polimerização via metátese

Sirlane Aparecida Abreu Santana e Benedito dos Santos Lima-Neto*

Instituto de Química de São Carlos – USP, CP 780, 13560-970, São Carlos – SP, email: benedito@iqsc.usp.br

Introdução

Uma série de complexos de rutênio tem sido explorada em reações de fechamento e abertura de anel em metáteses de olefina (1), principalmente depois da descoberta do catalisador do tipo Grubbs (RuCl₂PR₂CHR) (2). Embora normalmente muito reativos, esses catalisadores são sensíveis ao ar atmosférico e umidade. Por outro lado, o complexo título é um catalisador efetivo para a oxidação seletiva de tioéteres a seus sulfóxidos devido a seu alto potencial de oxidação (3). Assim, apresenta-se como uma opção de uso sob condições normais de atmosfera.

Este trabalho discute a reação de polimerização do norborneno via metátese promovido pelo complexo *fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(DMSO)]. Foi investigada a formação da espécie catalítica ativa enfatizando o comportamento do átomo de S da molécula de DMSO como ligante ancilar.

Experimental

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio. Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico. Os solventes foram destilados antes do uso.

O complexo [RuCl₂(DMSO)₃(DMSO)] foi preparado seguindo a literatura (4). Anal. calc'd para RuCl₂C₈H₂₄S₄O₄ (Mw 484,48): C, 19,83; H, 4,99. Exp.: C, 19,80; H, 4,79.

Para as reações de polimerização, todas no mínimo 3 vezes, o complexo (~2 μ moles) foi dissolvido em 2,5 mL de CHCl₃, para o qual 100 mg do monômero (1,2 mmoles) e 5 μ L de etildiazoacetato (EDA) foram adicionados. O polímero formado foi suspenso em metanol. A reação foi conduzida à temperatura ambiente (~25 °C) ou a 50 °C, termostatizado em um banho de óleo. O rendimento da reação foi calculado a partir do peso do polímero isolado, o qual foi previamente seco à temperatura ambiente.

Foi investigado o efeito salino, na presença de 50 vezes (em massa) de NBu₄ClO₄, adicionando-se em seguida o monômero e 5 μ L de etildiazoacetato às soluções de rutênio. As reações foram mantidas à temperatura ambiente ou à 50 °C, por 5 minutos.

Foram realizados experimentos em presença de excesso (50 vezes) de ligantes cloreto e DMSO, bem como foi investigado o efeito da troca dos ligantes cloreto por triflato, adicionando-se AgCF₃SO₃ (2 equivalentes) às soluções novas do complexo. O AgCl formado foi filtrado e as soluções foram usadas para a reação de ROMP, seguindo o mesmo procedimento previamente descrito. Para os sistemas com melhores rendimentos, foram determinadas as estereoseletividades dos polímeros por RMN ¹H e as massas moleculares com os respectivos índices de polidispersidades por GPC (duas colunas Showa Denko Shodex KF 805, 8 mm x 300 mm, padrões da Polymer Laboratories de poliestireno monodispersos, com massas moleculares na faixa de 10000 a 1000000 ou polietilenoglicol com massas moleculares na faixa de 1000 a 20000. Para análises em GPC, as amostras foram preparadas numa concentração de 500 a 1000 ppm em clorofórmio e mantidas por um período de, no mínimo, 24 horas, ou até completa dissolução.

Foi investigada a reatividade do complexo em função do tempo de reação, mantendo-se constante a razão molar monômero/catalisador (100:1). Aliquotas de polímero foram precipitadas com 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos de reação. Foram realizados experimentos variando-se o volume de EDA, mantendo-se constantes a razão molar monômero/catalisador e o tempo (5 min). O volume de EDA foi variado de 0 a 20 μ L. A fim de se verificar a influência da razão molar na reatividade do complexo, foram realizados experimentos com 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 1000 mg de monômero para 1 mg de complexo, com 5 minutos de reação. O volume de EDA

for mantido em 5 μL . Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de rendimento e caracterização dos polímeros. O complexo $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2$ leva a 66% de polinorborneno à temperatura ambiente, depois de 5 min de reação. O rendimento é o mesmo usando solução não degaseada. Isto indica que o complexo resiste à oxidação durante o processo de catálise. À 50 °C, o rendimento é o mesmo depois de 5 min, mas por 30 min nesta temperatura, o rendimento é de 89%. Então, a temperatura deve afetar a substituição de ligantes.

Na presença de NBu_4ClO_4 , o rendimento foi 95% à temperatura ambiente após 5 min. O aumento no rendimento pode ser devido a um efeito na taxa de dissociação de ligantes DMSO, aumentando o número de espécies de Ru necessários para iniciar a reação. Assim, a velocidade de iniciação é favorecida em relação à velocidade de propagação. Além disso, é possível afirmar que a temperatura não favorece a reação sob o efeito do sal, já que o rendimento é o mesmo à temperatura ambiente ou à 50 °C por 5 min.

A troca dos ligantes cloreto por triflato envenena o catalisador, levando o rendimento a < 1% à temperatura ambiente por 5 min. A reação não acontece na presença de excesso de DMSO, enquanto que na presença de íons Cl^- o rendimento é mantido.

Destes dados, é possível sugerir que o processo de catálise inicia-se pela formação do carbeno complexo de Ru(II) in situ, pela dissociação de um ligante DMSO, mantendo coordenados os ligantes cloreto π -doadores. Uma molécula de DMSO equatorial ligada pelo átomo de S deve ser descoordenada para coordenar o substrato, iniciando a reação de ROMP.

Tabela 1 - Rendimento e Caracterização dos Polímeros

Condições	Rendimento (%)	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
TA/5 min	66	8,5	1,64
sal, TA/5 min	95	4,7	1,93
50 °C/5 min	66	4,2	2,12
50 °C/30 min	89	6,5	1,66
sal, 50 °C/30 min	95	5,5	1,70

S = DMSO, O = DMSO

A reação efetivamente para em 120 minutos (Figura 1). O rendimento médio de 83% está dentro da faixa observada para este complexo. A reação não acontece na ausência de EDA, bem como com até 2 μL . Com 5 μL o rendimento dá em média 66%, não sendo muito afetado se o volume de EDA for aumentado até 20 μL (Figura 2).

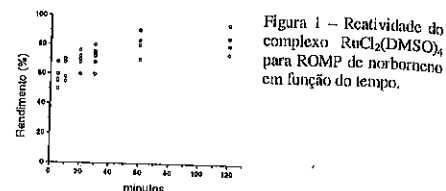


Figura 1 - Reatividade do complexo $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2$ para ROMP de norborneno em função do tempo.

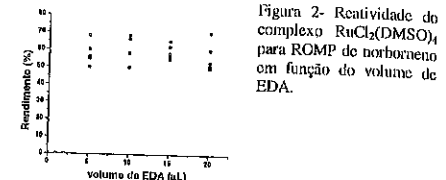


Figura 2 - Reatividade do complexo $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2$ para ROMP de norborneno em função do volume de EDA.

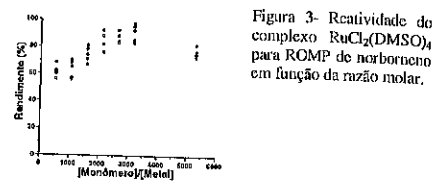


Figura 3 - Reatividade do complexo $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2$ para ROMP de norborneno em função da razão molar.

Conclusões

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{DMSO})]$ se mostrou ativo para ROMP de norborneno em condições muito moderadas e a formulação $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2]$ é a parte ativa para começar a reação. A molécula de DMSO coordenada por S é um moderado receptor π e age como um bom ligante ancilar.

A interação com o NBu_4ClO_4 aumenta a atividade catalítica do sistema.

A baixa polidispersidade para o polímero obtido indica uma velocidade de propagação menor que a de iniciação.

O sistema com $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{DMSO})]$ é versátil, do ponto de vista que não existe a necessidade de extrema rigidez como a ausência de umidade.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES/PICDT-UFMA, CNPq

Referências Bibliográfica

- I. Dragutan, V. Dragutan, A.T. Baiaban, *Platinum Metals Rev.* 2001, 45, 152.
- P. Schwab, M.P. France, J.W. Ziller and R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2039.
- G. Caroling, J. Rajaram, J.C. Kuricose, *Int. J. Chemical Kinetics.* 1990, 22, 1137
- I.P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 204.



Atividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em polimerização via metátese e influência dos sais CuCl_2 e NBu_4ClO_4 como aditivos.

José Milton Elias de Matos e Benedito dos Santos Lima-Neto*

Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP, *benedito@iqsc.usp.br

Introdução

As características dos polímeros sintetizados via ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) dependem da natureza dos ligantes coordenados ao metal que catalisa a reação, entre outros fatores. Dentre estes ligantes, denominados ligantes ancilares¹⁾, os mais estudados são as fosfinas²⁾. As aminas (N^{III}) podem também favorecer a atividade do metal, controlando a densidade eletrônica ou efeitos estéricos nos sítios de coordenação do metal³⁾. Porém, estes ligantes não tem sido explorados.

Aqui é descrito a reatividade do novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ em reações de ROMP de norborneno e norbornadieno, sendo PPh_3 = trifenilfosfina e pip = piperidina, como parte de um trabalho em busca de novos ligantes ancilares.

Experimental

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de argônio. Todos os reagentes foram de pureza analítica e usados como adquiridos. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ foi preparado adicionando-se piperidina (1,23 mmol) à uma solução de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,40 mmol) em acetona (25 mL). A mistura ficou em agitação por 1 hora à temperatura ambiente, quando ocorre a precipitação de um composto verde oliva. O precipitado foi isolado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Os resultados de análise elemental confirmaram a formulação proposta: (Exp.(calc.) - C = 63,01(63,08), H = 5,05(5,16) e N = 1,69(1,79). Espectros de infravermelho apresenta duas $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ em 338 e 309 cm^{-1} , sugerindo conformação *cis* para os íons cloretos.

O procedimento para polimerização consiste tipicamente de adicionar-se a massa do complexo

desejado (1,2 μmoles) em 2 mL de CHCl_3 , THF ou MeOH, seguido das adições de monômero (5,3 μmoles), e EDA-etildiazoacetato (5 μL ; 5,4 μmoles). Os aditivos foram usados na proporção de 50 equivalentes em relação à massa do complexo. Todas as percentagens de rendimento resultam de reações feitas em triplicatas.

Neste estudo foram usados um espectrofotômetro UV-vis modelo Lambda 40 da Perkin Elmer, um espectrômetro de RMN multi-probe modelo AC 200 da Bruker, um espectrômetro de FTIR modelo MB da Bomem e um GPC shimadzu com duas colunas showa denko shodex KF 805 com 8 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento, usou-se CHCl_3 como eluente e padrão de poliestireno.

Resultados e Discussão

A investigação da influência do ligante piperidina na reatividade do complexo de rutênio em reações de polimerização, bem como outras alterações no sistema como adição de aditivos (NBu_4ClO_4 ou CuCl_2), tendo como objetivo de melhorar a atuação do catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ cujo rendimento foi de 63% ($M_n = 1,9 \times 10^4$ e $M_w/M_n = 1,4$) com 5 minutos de reação à 50 °C. Este rendimento passa para 95% ($M_n = 1,1 \times 10^4$ e $M_w/M_n = 1,9$) quando na presença de NBu_4ClO_4 e 97% ($M_n = 4,5 \times 10^4$ e $M_w/M_n = 2,3$) quando se usa CuCl_2 , mas com 1 minuto de reação à temperatura ambiente.

Observa-se a influência do ligante piperidina na atividade catalítica do complexo de Ru(II), uma vez que o rendimento foi de 100% ($M_n = 2,4 \times 10^4$ e $M_w/M_n = 1,9$) com 1 minuto de reação à temperatura ambiente. A melhora muito significativa na atividade catalítica deve-se provavelmente à presença do ligante piperidina por ter uma basicidade alta em relação ao ligante PPh_3 . Na

presença do aditivo CuCl_2 , o rendimento foi de 90 % ($M_n = 3,7 \times 10^4$ e $M_w/M_n = 1,8$) em condições similares.

A novidade junto ao sistema dá-se pela presença do aditivo NBu_4ClO_4 , obtendo-se uma melhora significativa na atividade do complexo com 80 % de rendimento ($M_n = 1,2 \times 10^4$ e $M_w/M_n = 1,5$) (Figura 1).

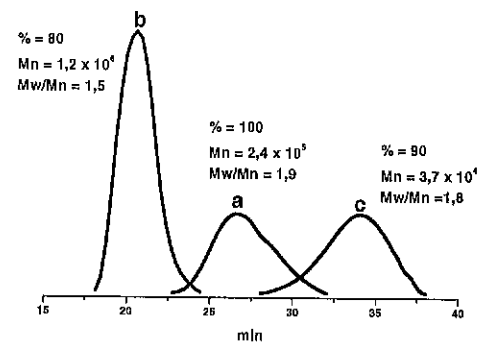
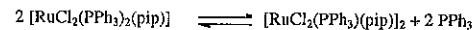


Figura 1: Dados de GPC para polinorborneno onde, a) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ b) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]/\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ e c) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]/\text{CuCl}_2$.

Observa-se que ocorre uma melhora no valor de M_w/M_n na presença de NBu_4ClO_4 .

Os espectros eletrônicos na região do uv/vis em CH_2Cl_2 mostraram mudança espectral em função do tempo, nos indicando que ocorre reorganização da esfera de coordenação do metal ou saída de ligante PPh_3 formando o equilíbrio:



Isto foi confirmado por RMN de ^{31}P , onde observa-se fosfina livre (4,77 ppm). Observou-se também uma mudança espectral quando usou-se os solventes THF ou MeOH, e neste caso acredita-se que ocorre a coordenação de solvente, confirmado por RMN de ^1H .

Nos espectros de RMN de ^1H na presença dos aditivos, não foi observado mudança espectral na região das fenilas nem do ligante piperidina. Baseado nisto acredita-se que não há coordenação dos aditivos: CuCl_2 ou NBu_4ClO_4 no centro metálico de rutênio, e provavelmente a rápida descoordenação do PPh_3 na reação de polimerização só ocorra quando estiver presente EDA e monômero. A presença do aditivo NBu_4ClO_4 deve provavelmente facilitar a descoordenação de PPh_3 através do efeito de polarizabilidade nos anéis dos grupamentos fenilas.

Foi investigado também a atividade deste complexo frente a outros monômeros. O complexo mostrou-se ativo para ROMP de norbornadieno com 48 % de rendimento à temperatura ambiente com 5 minutos de reação. Este rendimento passa para 30 % à 50 °C em 5 minutos. Já

com os aditivos o rendimento foi de 10 e 9, respectivamente para NBu_4ClO_4 e CuCl_2 , à temperatura ambiente com 5 minutos de reação. O polinorbornadieno mostrou-se insolúvel em CHCl_3 .

Foi estudado também a reação de polimerização de norborneno em outros solventes, como THF e MeOH ambos com rendimentos < 1 %. Nestes casos, ocorre a coordenação de solvente, fato este confirmado por uv-vis e RMN de ^1H . Isto torna o complexo inativo para ROMP.

Conclusões

Observou-se que o ligante piperidina coordenado ao complexo de Ru(II) aumenta a atividade do complexo para reação de ROMP de norborneno, com rendimento de 100 %.

O aditivo CuCl_2 diminuiu a atividade do complexo, tornando-o menos seletivo com diminuição no tamanho da cadeia, mas mantém índice de polidispersidade do polímero.

O aditivo NBu_4ClO_4 aumenta a seletividade do complexo em reações de polimerização de norborneno com melhora significativa no tamanho da cadeia ($M_n = 1,2 \times 10^4$ e polímero mais monodisperso ($M_w/M_n = 1,5$)).

Agradecimentos

À FAPESP, à CAPES e ao CNPq

Referências Bibliográficas

1. V. Dragutan; I. Dragutan; A. T. Balaban *Platinum Metals Rev.*, 45, 155, 2001
2. J. M. E. Mato; B. S. Lima-Neto in *Anais do XVIII simposio Iberoamericano de catalisis*, Porlamar, Venezuela, 2002, 88



Reação de Oxidação do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III)

Nakédia M. F. Carvalho^{1*}, Adolfo Horn Jr.², Valderes Drago³, O. A. C. Antunes¹.

¹-Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro- Rio de Janeiro- RJ- Brasil.

²-Laboratório de Ciências Químicas- Universidade Estadual do Norte Fluminense- Campos dos Goytacazes- RJ- Brasil.

³-Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina- Florianópolis- SC- Brasil.

Introdução

O atual processo de oxidação de metano a metanol é feito em duas etapas: reforma do metano seguida da redução catalítica do gás de síntese formado. No entanto a conversão em apenas uma etapa é um processo industrialmente atraente para o uso do gás natural, uma fonte abundante.

Algumas bactérias são capazes de oxidar metano a metanol através da enzima Metano Monooxigenase (MMO). Complexos não-heme de ferro mono e binucleares têm sido sintetizados como modelo catalítico para esta enzima, oxidando cicloexano na presença de hidroperóxido de tert-butila ou peróxido de hidrogênio para fornecer cicloexanol e cicloexanona (1-4).

O crescente interesse na produção de dimetiléter (DME), um combustível alternativo ao óleo diesel, partindo do metanol faz com que a oxidação seletiva de metano sob condições ambientes represente uma importante conquista científica e econômica (5,6).

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar complexos mononucleares de ferro(III) e aplicá-los na oxidação do cicloexano. Esta oxidação representa um primeiro modelo para aplicações posteriores para a oxidação de metano.

Experimental

Síntese dos Ligantes bis-(2-piridilmetil)amina (BMPA) e N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (PMBPA).

Para a síntese do BMPA reagiram-se quantidades equimolares de 2-carboxipiridilaldeído e 2-aminometilpiridina em metanol por 1 h, sob agitação e então adicionou-se boroidreto de sódio (1eq). Após 12 h de reação, adicionou-se HCl até pH 4. O produto foi concentrado no evaporador rotatório, solubilizado em

água e submetido a sucessivas extrações com CH_2Cl_2 . A fase aquosa adicionou-se Na_2CO_3 até pH 10 e o processo de extração foi repetido. A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e concentrada no evaporador rotatório. Rendimento: 60,4%. Para a obtenção do PMBPA reagiu-se o BMPA com quantidade equimolar de acrilato de metila em metanol, obtendo-se um éster que foi purificado por coluna. O éster foi hidrolisado com LiOH para dar o respectivo fon carboxilato. Rendimento: 78%. Os produtos foram caracterizados por IV, RMN- ^1H e RMN- ^{13}C .

Stutese dos Complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (1) e $[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$ (2).

Foram misturadas soluções metanólicas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do respectivo ligante, obtendo-se um precipitado amarelo em ambos os casos. Os complexos foram caracterizados por IV, espectroscopia eletrônica, análise elementar de CHN, condutivimetria e Mössbauer.

Reações de Oxidação do Cicloexano.

As reações foram feitas utilizando-se a seguinte proporção de reagentes: 1:1100:1100 (catalisador, cicloexano, oxidante), onde a concentração do catalisador foi de $7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (7). Variou-se o catalisador (1 e 2), o tempo de reação (2 e 24 h), o oxidante (t-BuOOH e H_2O_2) e o solvente (CH_3CN e t-BuOH). As reações foram idealizadas através de um planejamento fatorial completo. As reações foram analisadas por CGAR.

Resultados e Discussão

Através das análises realizadas, foi possível confirmar a estrutura dos ligantes e os dos complexos propostos. Na figura 1 estão representados os complexos obtidos.

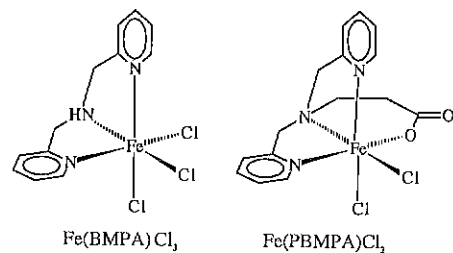


Figura 1. Estrutura dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.

Pe los parâmetros obtidos na análise Mössbauer caracterizaram-se os compostos como sendo de ferro(III) - $\delta = 0,30$ mm/s; $E_{\text{h}} = 0,26$ mm/s para o $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ e $\delta = 0,30$ mm/s; $E_{\text{h}} = 0,57$ mm/s para o $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ - como mostram os espectros na figura 2.

Alguns dos resultados da oxidação do cicloexano estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Melhores Resultados da Oxidação do Cicloexano*.

Cat.	Tempo (h)	Oxidante	Rendimento ^a	Turnover/h
1	2	H ₂ O ₂	3,1	13,8
1	24	H ₂ O ₂	4,4	2,0
1	2	t-BuOOH	4,4	24,2
1	24	t-BuOOH	17,5	8,0
2	2	H ₂ O ₂	2,5	13,8
2	24	H ₂ O ₂	3,0	1,4
2	2	t-BuOOH	2,9	16,1
2	24	t-BuOOH	20,0	9,2

*Resultados para as reações feitas em CH₂CN; 1: $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$; 2: $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$; ^aRendimento em % de cicloexanol e cicloexanona.

Ao analisar os resultados foi possível concluir que os catalisadores 1 e 2 apresentam praticamente o mesmo efeito na reação, enquanto as outras variáveis tem uma importância maior no rendimento. No entanto a maior influência é obtida na combinação entre o solvente e o oxidante, apresentando melhores rendimentos aquelas reações feitas com t-BuOOH e CH₂CN. O rendimento

aumentou com o tempo de reação, no entanto a eficiência do catalisador, medida em turnover/h, diminui à medida que a reação ocorre. Nossa hipótese é de que esta perda de atividade estaria relacionada a alguma mudança estrutural que tornaria a nova espécie inativa para oxidação.

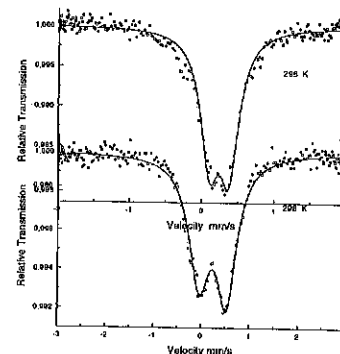


Figura 2. Espectro de Mössbauer dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (superior) e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (inferior).

Conclusões

Os complexos mononucleares sintetizados apresentam atividade catalítica na oxidação do cicloexano. Os melhores rendimentos, 17,5 e 20%, foram obtidos com t-BuOOH e CH₂CN em 24 h.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, FUJB, PRONEX.

Referências Bibliográficas

- R. A. Leising; R. E. Norman; L. Que, Jr. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2553.
- R. A. Leising; Y. Zang; L. Que, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8555.
- T. Kojima; R. A. Leising; S. Yan; L. Que, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11328.
- R. A. Leising; J. Kim; M. A. Pérez; L. Que, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9524.
- T. Okuno; S. Ito; S. Ohba; Y. Nishida *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *19*, 3547.
- A. L. Feig; S. L. Lippard *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759.
- J. B. Vincent; J. C. Huffman; G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6898.



Oxidação do cicloexano utilizando como catalisador o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$ livre e encapsulado em zeólita Y.

Gisele C. Salomão¹, Mara H. Olsen¹, Christiane Fernandes¹, Adolfo Horn Jr.², Valderes Drago³, O.A.C. Antunes¹

1- Departamento de Química Inorgânica-UFRJ-Rio de Janeiro/RJ
2- Laboratório de Ciências Químicas-UENF-Campos dos Goytacazes/RJ
3- Departamento de Física-UFSC-Florianópolis/SC
*gisele@iq.ufrj.br

Introdução

Monooxigenases do tipo heme (citocromo P450) e não-heme (MMO) são importantes sistemas enzimáticos responsáveis pela monooxigenação de diferentes substratos em condições brandas. (1)

Assim é de interesse a síntese de catalisadores que mimetizem tais propriedades. Neste sentido este trabalho trata da investigação da atividade catalítica do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$ e do complexo encapsulado em zeólita Y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Y}]$ na oxidação do cicloexano. A atividade catalítica mostra-se dependente do ambiente de coordenação do centro metálico, o que é suportado por espectroscopia Mössbauer.

Experimental

Síntese dos catalisadores e oxidação do cicloexano:

As sínteses do ligante Salen, N,N'-bis(salicilaldeído) etilenodiamina, e do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$ (Figura 1) foram realizadas conforme métodos descritos na literatura (2,3). O encapsulamento do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$ em zeólita Y foi feito de acordo com metodologia descrita na literatura (4).

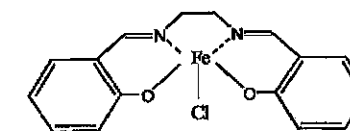
O complexo livre foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho e Mössbauer, Análise Elementar (C,H,N), Voltametria Cíclica e Difração de Raios X de Pó; o complexo encapsulado foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho e Mössbauer, Difração de Raios X de Pó e Fluorescência de Raios X.

Os complexos livres e encapsulados foram utilizados na oxidação do cicloexano. A metodologia empregada seguiu um planejamento fatorial completo. Nestas reações, variou-se simultaneamente o solvente (CH₂CN e

t-BuOH), o doador de oxigênio (H₂O₂ e t-BuOOH) e o tempo de reação (2 e 24 horas). As reações de oxidação foram realizadas na proporção molar de 1:1100:1100 (catalisador/doador de oxigênio/substrato) utilizando-se 7,0 x 10⁻⁴ mol/L de catalisador (5). As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos (Tabela 1) indicam que o complexo livre é mais eficiente na oxidação do cicloexano do que complexo encapsulado. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Espectroscopia Mössbauer. Os parâmetros Mössbauer, a 298K, para o complexo não encapsulado: IS = 0,212mm/s e QS = 1,41 mm/s e para o complexo encapsulado: IS = 0,268 mm/s e QS = 0,707 mm/s (Figura 2) indicam que após o encapsulamento o centro de ferro apresenta-se hexacoordenado, o que está de acordo com a redução acentuada na assimetria (Efeito Goldanski) para o complexo encapsulado. A presença de uma sexta ligação no complexo encapsulado torna o centro metálico inacessível ao substrato, justificando os



baixos rendimentos encontrados para este complexo.

Figura 1. Representação do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$.

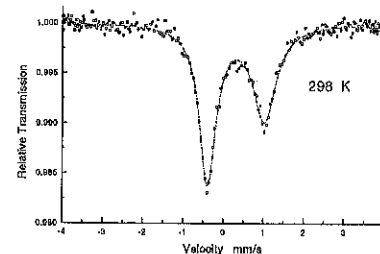
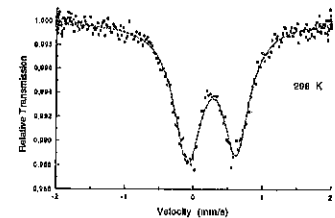


Figura 2. Espectros Mössbauer para os complexos $[Fe^{III}(Salen)Y]$ e $[Fe^{III}(Salen)Cl]$, obtidos a 298 K.

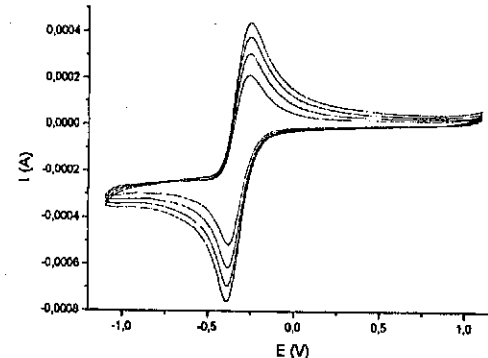


Figura 3. Voltamograma cíclico para o complexo $[Fe^{III}(Salen)Cl]$. Eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo de trabalho e auxiliar: Platina, eletrólito suporte: Perclorato de tetrabutilamônio, solvente: CH_3CN . $E = -0,325$ V vs NHE.

Tabela 1. Descrição de alguns sistemas para oxidação do ciclohexano utilizando $[Fe^{III}(Salen)Cl]$ e $[Fe^{III}(Salen)Y]$, em acetonitrila, a 25°C.

Tempo (horas)	catalisador	Doador de O_2	Rendimento (%) ciclohexanol; ciclohexanona	Turnover / hora
2	$[Fe^{III}(Salen)Cl]$	H_2O_2	1,92 ; 1,58	19,35
2	$[Fe^{III}(Salen)Cl]$	t-BuOOH	4,17 ; 5,98	55,79
24	$[Fe^{III}(Salen)Cl]$	H_2O_2	2,95 ; 2,67	2,57
24	$[Fe^{III}(Salen)Cl]$	t-BuOOH	5,40 ; 4,73	4,64
2	$[Fe^{III}(Salen)Y]$	t-BuOOH	0,45 ; 1,50	10,71
24	$[Fe^{III}(Salen)Y]$	t-BuOOH	0,49 ; 1,31	0,82

Conclusões

O complexo $[Fe^{III}(Salen)Cl]$ livre mostrou-se eficiente na oxidação do ciclohexano. O complexo encapsulado no entanto apresentou baixa atividade catalítica, provavelmente, em virtude de ter sua esfera de coordenação totalmente saturada o que impede o ataque ao substrato. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o complexo $[Fe^{III}(Salen)Cl]$ livre, acetonitrila como solvente e peróxido de t-butila como doador de oxigênio. Pode-se observar que com um maior tempo de reação há um aumento no rendimento do álcool, mas uma queda na eficiência do catalisador.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPq, PRONEX, FUJB.

Referências Bibliográficas

1. M. Costas; K. Chen; L. Que Jr. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 200-202, 517.
2. H. Diehl; C. C. Hach *Inorg. Synth.*, 1950, 3, 196.
3. M. F. T. Gomes; O. A. C. Antunes *Catalysis Lett.*, 1996, 42, 213.
4. X. Hu; K. Meyer *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 337, 53.
5. J. B. Vincent; J. C. Huffman; G. Christou *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 110, 6898.



Perovskitas para Combustão do Metano

Marco A. Fraga, Daniela Rueda Ogando, Maria Conceição Greca*

Instituto Nacional de Tecnologia – Laboratório de Catálise, Av. Venezuela 82 / sala 518, CEP 20081-312, Centro, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, mariacon@int.gov.br

Introdução

A literatura vêm sugerindo o uso de perovskitas como catalisadores para combustão do metano (1,2). Estes materiais, com estrutura cristalina do tipo ABO_3 , têm mostrado alta atividade catalítica e boa estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 1000°C. Devido ao fato dos cátions A e/ou B serem facilmente substituídos na sua estrutura, resultando na fórmula geral $A'A''_x B''_y B''_z$, O_x existe um grande número de perovskitas com potencial de utilização como catalisadores (2). O sítio A pode ser substituído por diferentes cátions, principalmente Sr, Ba, ou terras raras enquanto o sítio B por Fe, Co e Mn.

Através da literatura foi possível observar que esses materiais são geralmente obtidos por coprecipitação ou por métodos a partir de citratos. Alguns autores (3), entretanto, apontam a forte queda de área específica durante a combustão como principal desvantagem dessas rotas tradicionais.

Greca e col. (4,5) vêm desenvolvendo estudos relativos ao preparo de catalisadores através da síntese por combustão. Mais recentemente foram apresentados estudos relativos à aplicação deste método à obtenção de suportes contendo terras raras e alumina (5). Esta técnica de preparação de catalisadores apresentou resultados bastante inovadores frente a reação de oxidação total do metano.

O presente trabalho relata a influência da substituição dos cátions Sr e Ba na posição A da estrutura da perovskita, bem como dos cátions Fe e Co na posição B, com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de catalisadores para a combustão do gás natural utilizando uma técnica de preparo original e com potencial de desenvolvimento tecnológico no país.

Experimental

Foram preparadas misturas dos diferentes nitratos nas proporções especificadas pelo balanço de valências dos

elementos intervenientes, definidos pela química dos propulsores (4). As misturas foram aquecidas em cápsula de sílica vtreia até à ebulição e, então, transferidas para uma mufla pré-aquecida a 600°C, onde ocorreu a ignição e a formação dos diferentes pós finos, todos de coloração preta com a composição da fase desejada. O material foi secado em estufa a 60°C, desagregado em almofariz de alumina e passado por peneira com diâmetro de malha de 0,074 mm.

As composições estudadas, bem como suas identificações foram: $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LSF); $La_{0,8}Ba_{0,2}FeO_3$ (LBF); $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ (LSC) e $La_{0,8}Ba_{0,2}CoO_3$ (LBC);

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X empregado-se o método do pó em um difratômetro Philips X'pert usando radiação $CuK\alpha$, velocidade de varredura de 2°/min entre 10 e 70°.

As medidas da área específica foram realizadas empregando-se equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica em sistema convencional de leito fixo com cromatógrafo em linha. A mistura de gases contendo 2,5% metano e 10% oxigênio (N_2 balanço) foi admitida a 100ml/min no leito catalítico (100mg). Antes da reação, o catalisador foi tratado sob fluxo de ar sintético a 600°C por 2h.

Resultados e Discussão

A análise por difração de raios-X revelou que as amostras preparadas são bastante cristalinas, tendo sido detectadas somente reflexões basais correspondentes à família das perovskitas, ou seja, nenhuma fase óxida contendo Co ou Fe foi observada. Tais características são frequentemente observadas quando se emprega o método de síntese por combustão; os materiais se caracterizam pela homogeneidade, pureza e cristalinidade (4).

Na Tabela 1 são apresentados os valores de área específica. Verifica-se que estes são praticamente constante, independentemente da composição do

catalisador, sendo sua textura determinada pelo método de preparação usado. Esses valores são equivalentes a alguns reportados na literatura para materiais obtidos pelas técnicas convencionais (1,3). Contudo, deve-se ressaltar que naqueles casos, os materiais têm sido submetidos à temperaturas de calcinação da ordem de 800 - 900°C, sendo sua estabilidade comprometida a temperaturas superiores. No presente trabalho, as amostras são expostas a temperaturas da ordem de 1200°C devido à formação de chama durante a combustão entre os sais precursores e a uréia. Sendo assim, mostra-se a possibilidade de obtenção de catalisadores com alta estabilidade térmica e estrutural com textura similar aos até então obtidos por rotas convencionais.

Tabela 1. Área específica e atividade catalítica das perovskitas preparadas.

Amostra	S_{ext} (m ² /g)	r (μmol/m ² s)
LSF	8	0,216
LBF	8	0,159
LSC	11	0,328
LBC	8	0,120

* - valores calculados à temperatura reacional de 500 °C.

A Figura 1a apresenta as curvas de conversão de CH₄ em função da temperatura para as amostras estudadas. Deve-se mencionar que CO₂ e água foram os únicos produtos detectados durante toda a reação.

Observa-se que o material contendo Sr e Co (LSC) é o mais ativo na reação. Por outro lado, a substituição do Sr por Ba nesta amostra, gerando o catalisador LBC, afeta fortemente seu desempenho apresentando queda superior a 60% na sua atividade, conforme o cálculo das taxas de reação. (Tabela 1).

As perovskitas contendo Fe na posição B são menos ativas mas verifica-se, novamente, os benefícios trazidos pelo uso do Sr na posição A da estrutura (Tabela 1). As curvas de Arrhenius (Figura 1b) foram obtidas tomando-se valores de taxa a diferentes temperaturas em condições diferenciais. Os valores de energia de ativação determinados foram bastante similares para todas as amostras, em torno de 75 a 80 kJ/mol, como pode ser concluído pela inclinação das curvas. Esses valores são coerentes com alguns relatados na literatura com sistemas similares (1,3).

Embora o mecanismo da combustão total do CH₄ não seja ainda conhecido em detalhe, é correntemente aceito que espécies superficiais de oxigênio lábil sejam os sítios mais ativos. Assim, pode-se sugerir que o uso de Sr e Co na mesma formulação permitam a formação de um material com mais defeitos estruturais, favorecendo a

movilidade de oxigênio dentro da rede cristalina. Com efeito, alguns autores têm relatado que a presença de Sr proporciona a estabilização de espécies Co⁴⁺ que, devido à instabilidade, leva à formação de vacâncias de O₂ (2).

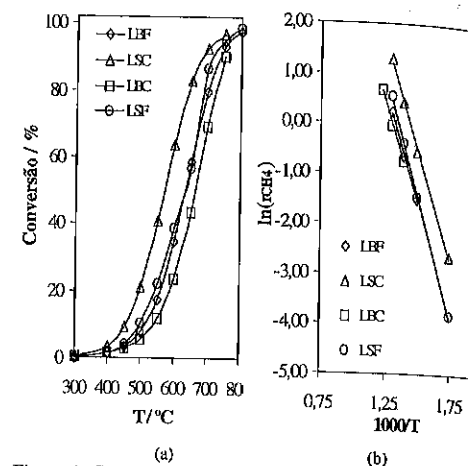


Figura 1. Curvas de conversão em função da temperatura da reação (a) e respectivos gráficos de Arrhenius (b).

Estão sendo realizados estudos de mobilidade de oxigênio nas amostras sintetizadas com o objetivo de verificarmos o papel destas espécies na reação.

Conclusões

O método de síntese por combustão mostrou-se adequado à obtenção de perovskitas com composição homogênea e estáveis termicamente. Os catalisadores contendo Sr e Co nas posições A e B da estrutura revelaram-se os mais ativos na combustão do metano.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao técnico João Luiz de Sá Mello pelas análises de BET.

Referências Bibliográficas

1. J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **2002**, *231*, 65.
2. M.A. Peña, J.L. Fierro, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1981.
3. S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Turco, *Catal. Today* **2000**, *59*, 19.
4. M.C. Greca, C. Moraes, M.R., Morelli e A.M. Segadães, *Appl. Catal. A* **2001**, *216*, 267.
5. M.A. Fraga, M.C. Greca, L.C. Appel, in *Utilization of Greenhouse Gases*, R. Mallinson, M. Aresta, L. Chang-Jiu, Eds., American Chemical Society, **2003**, in press.



Combustão de material particulado diesel com catalisador Mo/Al₂O₃. Investigação das espécies catalíticas ativas.

Isabela C. L. Leocadio¹, Silvana Braun², Martin Schmal^{1*}

¹NUCAT/PEQ/COPPE, EQ, UFRJ, Centro de Tecnologia, bl. G, s. 128, RJ, 21945-970, schmal@peq.coppe.ufrj.br
²DQ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, R. Marquês de São Vicente, 225, RJ, 22453-900

Introdução

No quadro atual de legislações ambientais mais severas, se insere o controle dos níveis dos compostos de exaustão emitidos pelos motores a diesel, dentre os quais se destaca o material particulado (PM) (1, 2). Esse material se origina da combustão incompleta do diesel, sendo formado por agregados de núcleos carbonáceos sobre os quais se condensam ou adsorvem hidrocarbonetos e água, entre outros compostos (1).

Dentre as soluções tecnológicas para a eliminação de PM, destaca-se o desenvolvimento de filtros revestidos com catalisador, os quais teriam a função de reter e oxidar esse material. Nesse caso, a principal dificuldade é a obtenção de uma cobertura catalítica eficiente e termicamente estável, capaz de abaixar a temperatura de combustão do PM, de 900 K, para a faixa de 573-773 K, ou seja, aquela da exaustão dos motores a diesel (1).

Em trabalhos anteriores (3, 4), verificou-se que catalisadores do tipo Mo/Al₂O₃ são ativos na citada reação, e que nesses estão presentes espécies superficiais dispersas de Mo(VI), além de pequenos cristais de MoO₃ remanescentes da preparação (5). Sabe-se, também, que o MoO₃ é ativo na combustão de PM (2), embora possa sublimar na faixa de temperatura da reação.

Assim, o objetivo do presente trabalho é verificar como cada uma dessas espécies influenciam o desempenho do catalisador Mo/Al₂O₃, e, desta forma, gerar informações que possibilitem inferir como as mesmas atuam durante a reação de combustão do PM.

Experimental

O catalisador Mo/Al₂O₃, contendo 16 % em massa de MoO₃, foi preparado pelo método de espalhamento térmico (5) utilizando-se uma δ -alumina não porosa (Degussa). Esse método consiste na pulverização da mistura física MoO₃+Al₂O₃ em almofariz, por dez

minutos, seguida de calcinação a 773 K por 24 h, após razão de aquecimento de 10 K.min⁻¹.

Para a reação de combustão, empregou-se um PM modelo (Printex-V, Degussa). Esse foi misturado ao catalisador na proporção mássica de 2:1 apenas com o auxílio de espátula, o que resulta em contato fraco (6). Obteve-se, assim, a amostra PM+Mo. A alumina não apresenta efeito catalítico (3, 4), e a mistura PM+alumina (PM+A) foi preparada para comparação com a amostra PM+Mo, para se ter sistemas semelhantes do ponto de vista de transferência de calor e massa.

A fim de se verificar a influência de espécies ativas fixas e voláteis, realizou-se a combustão do PM em leito separado do catalisador, de duas formas: 1. colocando-se a amostra de catalisador acima da amostra PM+A (essa configuração será representada por Mo/PM+A); e 2. colocando-se a amostra PM+A acima do catalisador (representada por PM+A/Mo). Nos dois sistemas, a relação mássica entre catalisador e PM foi mantida em 2:1, e os leitos foram separados por lâ de quartzo.

A performance catalítica foi avaliada por análises de oxidação à temperatura programada (TPO), utilizando-se uma unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200. As amostras foram pré-tratadas a 473 K por 2 h, após seguir razão de aquecimento de 10 K.min⁻¹, sob fluxo de He, numa vazão de 60 mL.min⁻¹. Após resfriamento à temperatura ambiente, os sistemas foram aquecidos com taxa de 10 K.min⁻¹ até 923K, sob fluxo descendente de 5% O₂/He (V/V₀), numa vazão de 60 mL.min⁻¹, permanecendo em 923K até que os produtos da reação não fossem mais detectados (CO, CO₂). Para a comparação do desempenho catalítico, foi utilizada a temperatura do máximo consumo de O₂ (temperatura de combustão, T_c).

Resultados e Discussão

Na Figura 1, os gráficos A, B, C, e D trazem as curvas de consumo de O_2 e de formação de CO e CO_2 contra a temperatura, obtidos da reação de combustão do PM nos sistemas PM+A, Mo+PM, Mo/PM+A e PM+A/Mo, respectivamente. As temperaturas de combustão (T_c) e seletividades para CO e CO_2 referentes a essas análises são mostradas na Tabela 1.

O gráfico A (Figura 1), referente à reação de combustão de PM (amostra PM+A), exibe um perfil característico de combustão não catalisada (3, 4), com a reação se estendendo até a região de tratamento isotérmico, e apresentando T_c igual a 917 K (Tabela 1). Para a combustão catalisada (gráfico B, amostra PM+Mo), verifica-se que a reação termina por volta de 923 K, e que a T_c é igual a 859 K. A comparação entre esses gráficos mostra que os perfis da reação catalisada são mais estreitos, e que o catalisador é capaz de abaixar a T_c em 58 K, além de aumentar a formação de CO_2 em 46 pontos percentuais.

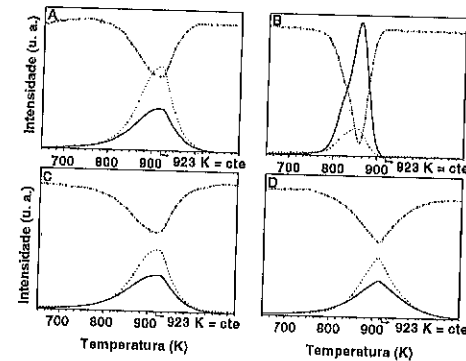


Figura 1. Curvas de consumo de O_2 (---) e de formação de CO (---) e CO_2 (—) contra a temperatura, obtidos da reação de combustão do PM nos sistemas: (A) PM+A, (B) Mo+PM, (C) Mo/PM+A e (D) PM+A/Mo.

O gráfico C mostra a combustão do PM no sistema Mo/PM+A, no qual o fluxo gasoso percola primeiro o catalisador, onde se verifica que a T_c é igual a 919 K e a seletividade para CO_2 é de 43 %. Quando a disposição dos leitos é invertida (gráfico D), ou seja, quando o fluxo gasoso passa primeiro pela mistura PM+A (amostra PM+A/Mo), observa-se que a T_c é igual a 913 K e a seletividade para CO_2 é de 39 %. Comparando-se esses resultados com os obtidos para a reação não catalisada, verifica-se que a presença do catalisador, em ambas as configurações, aumenta a seletividade para CO_2 quase na mesma proporção (aproximadamente 12 pontos percentuais), enquanto que a T_c praticamente não se altera.

Pelos resultados obtidos, pode-se sugerir que, quando o fluxo gasoso percola primeiro o leito catalítico (Mo/PM+A), as espécies voláteis do catalisador são transferidas para o leito contendo PM. Assim, essas promoveriam o aumento da seletividade para CO_2 pela oxidação do CO na fase gasosa, ou, ainda, pelo ataque da superfície do PM.

Entretanto, quando o fluxo gasoso passa primeiro pela mistura PM+A (PM+A/Mo), pode-se inferir que o CO , formado na combustão do PM, ao percolar o leito catalítico, seja oxidado a CO_2 , onde ambas as espécies ativas (MoO_3 e espécies dispersas) poderiam estar agindo.

Assim, nas duas configurações estudadas (Mo/PM+A ou PM+A/Mo), as espécies ativas envolvidas em cada sistema não são capazes de abaixar a temperatura de combustão do PM.

Ao se comparar os resultados obtidos quando o PM e o catalisador estão em leitos separados com aqueles obtidos para a combustão catalisada (PM+Mo), verifica-se que a performance catalítica é muito superior quando o catalisador está misturado ao PM, o que evidencia que o contato entre esses é muito importante.

Tabela 1. Temperatura de combustão (T_c) e seletividades para CO e CO_2 resultantes da combustão do PM nos sistemas: PM+A, PM+Mo, Mo/PM+A e PM+A/Mo.

	PM+A	PM+Mo	Mo/PM+A	PM+A/Mo
T_c /K	917	859	919	913
CO /%	71	25	57	61
CO_2 /%	29	75	43	39

Conclusões

Conclui-se que o contato entre catalisador e PM é fundamental para o abaixamento da temperatura de combustão. Portanto, pode-se sugerir que as espécies realmente ativas nessa reação são as espécies dispersas fixas na superfície do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Degussa e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. P. Greening; *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 5.
2. J. P. A. Neef; M. Makkee; J. A. Moulijn *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 57.
3. S. Braun; L. G. Appel; M. Schmal *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *201*, 227.
4. I. C. L. Leocadio; S. Braun; M. Schmal in *Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálise*, 2002, AMB-30, 124.
5. S. Braun; L. G. Appel; V. L. Camorim; M. Schmal *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584.
6. B. A. A. L. Van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee, J. A. Moulijn *Appl. Catal. B* **2000**, *28*, 253.



Selective $NO-C_3H_8$ Reduction in Oxidizing Media Over Bimetallic Pt-Pb/La₂O₃-Al₂O₃ Catalysts: lanthanum oxide effect in selectivity.

Ricardo Gomez¹, Gloria Del Angel¹, Gerardo Torres¹, Marina Moran-Pineda², Salvador Castillo².

¹ Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. Química, Av. Atlixco No 186, Mexico 09340, D.F. Mexico

² Instituto Mexicano del Petroleo, Ingenieria Molecular-FQG, Eje Central No 150, Mexico 07730, D. F. Mexico. e-mail: gomr@xanum.uam.mx

Introduction

Conventional three way catalysts are able to reduce NO_x to N_2 under stoichiometric air fuel ratio close to 14.4. Nevertheless, they are not efficient under oxygen rich conditions. Catalysts for the selective reduction of NO_x by hydrocarbons under lean conditions have been intensively reported. Meanwhile, the NO_x reduction with HC has not extensively reported under rich oxygen reactant mixture. Roles of Pb and lanthanum oxide in Pt-Pb/Al₂O₃-La catalysts, during the NO reduction with C_3H_8 in the presence of oxygen are the matter of the present study. Lead and lanthanum oxide has been added to platinum catalysts, since is well known that Pb avoids metal sintering and lanthanum oxide stabilizes the support and is considered as active oxygen source (1).

Experimental

Catalysts preparation.

Alumina reference support was prepared from Boehmite Catapal B calcined at 500°C. La₂O₃-Al₂O₃ supports were prepared by impregnation of the Boehmite with the appropriate amount of an aqueous solution containing La(NO₃)₃·6H₂O (Stream Chemicals 99%) to obtain 1, 10 and 20 wt% La. After the supports were calcined at 650°C. The Pt/Al₂O₃ (1.0 wt%) and the Pt-Pb/Al₂O₃ (0.5-0.5 wt%) reference catalysts were prepared by wet impregnation with a solution of H₂PtCl₆·6H₂O and by co-impregnation with chloroplatinic acid and PbCl₂·6H₂O (Stream Chemicals 99%) respectively. Bimetallic Pt-Pb/Al₂O₃-La catalysts were prepared by co-impregnation with the platinum and lead solutions of the calcined Al₂O₃-La supports. Before catalytic test the catalysts were calcined and reduced under hydrogen flow at 500°C.

Catalysts characterization

The specific surface areas of the supports (BET) were determined from the nitrogen adsorption isotherms with a Micromeritics ASAP-2000 sorptometer. The platinum dispersion was determined from the irreversible hydrogen chemisorption in volumetric apparatus at room temperature.

Catalytic activity

The catalytic test was carried out in a quartz reactor of fixed bed (vol 3.0 ml). The reactant mixture contains 3.0 C_3H_8 , 3.0 O_2 and 1.0 NO vol% using He as carried gas. The experimental conditions were: catalyst mass 50 mg; reactant mixture flow 30 ml/min. The NO and C_3H_8 conversions were determined on function of the temperature from 100 to 400°C under a program rate of 10°C/min. Total NO and C_3H_8 conversions as well as the selectivity to N_2 , NO_2 and N_2O was evaluated by gas chromatograph analysis and FTIR respectively.

Results and Discussion

Characterization

The specific surface areas (BET) obtained from the nitrogen isotherms adsorption for Al₂O₃ and Al₂O₃-La1%, Al₂O₃-La10% and Al₂O₃-La20% supports were 221, 171, 170 and 112 m²/g respectively. Pore volume varies with the lanthanum content and the diminution of the specific surface area suggests that Boehmite and lanthanum precursor were in intimate contact during the impregnation step. The characterization of the bimetallic phase obtained from hydrogen chemisorption showed that the platinum dispersion diminishes from 50 %D in the Pt/Al₂O₃ reference catalysts to 14-17 %D in the bimetallic Pt-Pb/Al₂O₃-La catalysts. Thus, we have bimetallic particles in which the platinum accessibility does not depend on the lanthanum content. The

diminution of platinum dispersion can be considered as prove that Pt and Pb form bimetallic particles.

Catalytic activity NO and C₃H₈ conversion

In Table 1 are reported the NO and C₃H₈ conversions for the various catalysts at 300 °C. Comparing the activities for Pt/Al₂O₃ and Pt-Pb/Al₂O₃ catalysts, we can observe a diminution for the NO conversion in the Pt-Pb catalyst (42 to 34 NO %), but an increase for the C₃H₈ combustion (57 to 71 HC %). The bimetallic catalyst results less active to reduce NO increasing its hydrocarbon oxidizing properties. NO to be reduced needs be activated in the platinum surface. However, because we have bimetallic particles we can consider a dilution of the platinum clusters for Pb atoms, justified by the dispersion diminution observed in the bimetallic catalyst. Such result implies i) that NO adsorption needs more than one platinum atom, ii) propane combustion is faster in Pt-Pb catalysts by a possible lead effect on the platinum electronic state (4).

On the other hand for Pt-Pb/Al₂O₃-La catalysts we can see that the NO conversion increases. NO conversions of 43, 62 and 58 % can be observed. In the same way the C₃H₈ conversion reach 100 % at this temperature. The effect of active oxygen source of lanthanum oxide to oxidize hydrocarbons demonstrated with such results. However, the increase in the NO conversion by reduction or oxidation cannot be explained with out regard the selectivity pattern.

Table 1. Activities and selectivity patterns for the reduction of NO with C₃H₈ in the presence of oxygen.

Catalyst	Conversion (%)		Selectivity (%mole)		
	NO	C ₃ H ₈	NO ₂	N ₂ O	N ₂
Pt/Al ₂ O ₃	42	57	3	36	61
Pt-Pb/Al ₂ O ₃	34	71	10	31	59
Pt-Pb/Al ₂ O ₃ -La1	43	100	37	2	61
Pt-Pb/Al ₂ O ₃ -La10	58	100	44	0	56
Pt-Pb/Al ₂ O ₃ -La20	62	100	37	0	63

NO/C₃H₈/O₂ ratio 1:3:3; reaction temperature 300 °C.

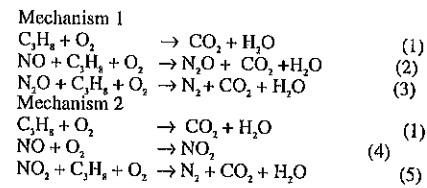
Selectivity patterns to NO₂, N₂O and N₂

Selectivity (%S) patterns for Pt/Al₂O₃ and Pt-Pb/Al₂O₃ catalysts shown an important and similar formation of N₂O (36-31 %S) and comparable selectivity to N₂ (61-59 %S). The lowest product was NO₂ (3-10 %S). Nevertheless, the most important fact is that the selectivity pattern of the Pt-Pb/Al₂O₃-La catalysts is totally different to the un-doped La catalysts. The selectivity to NO₂ in these Pt-Pb/Al₂O₃-La catalysts is very high and reach values between 37 to 44 NO₂ %S while the selectivity to N₂ is of the same in all catalysts.

The formation of N₂O formation is these La catalysts is the lowest 2 to 0 %S.

The fact that selectivity to NO and N₂O is affected by the presence of lanthanum while the selectivity to N₂ is practically the same in all the catalysts suggest that we are in the presence of different mechanisms for the NO reduction (2,3).

In catalysts not containing lanthanum the mechanism occurs probably via N₂O intermediate (mechanism 1). When the catalysts contain lanthanum the oxidative properties of lanthanum oxide prefer the NO₂ intermediate (mechanism 2).



Step 1 occurs in both series of catalysts but for catalysts containing lanthanum this reaction is favored. In non doped-lanthanum catalysts, the mechanism is large probably via the formation of the N₂O intermediate. The big selectivity to N₂O for such catalysts supports this assumption.

On the other hand for catalysts containing lanthanum, the catalysts seems to prefer the mechanism 2 where the formation of NO₂ is observed in important quantities. This phenomena could be due to the activate oxygen source coming from La₂O₃.

It must be noted that in general in La-doped catalysts activity to decompose NO and C₃H₈ is bigger if compared with un-doped ones. The change in mechanism occurring practically does not modify the selectivity to N₂ in both cases.

Conclusions

In bimetallic Pt-Pb doped lanthanum catalysts is proposed that the reduction of NO occurs via the NO₂ intermediate. Such intermediate reacts faster with hydrocarbons than the N₂O intermediate proposed for non-doped catalysts. These result suggest that initial oxidation of NO to NO₂ in a first step of catalytic converter could will result in catalysts more active for the reduction of NO with hydrocarbons in presence of oxygen.

Acknowledgements

We acknowledge to the CONACYT for support.

References

1. Crucq (Ed), *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Elsevier, Amsterdam, 1991 (references item).
2. S. Castillo; M. Moran-Pineda; R. Gomez. *Catal. Comm* 2001, 2, 295.



Craqueamento de metano sobre catalisadores de níquel

Oscar W. Perez-Lopez*, Addressa Senger, Nilson R. Marcillo

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Luiz Englert s/n 90040-040 Porto Alegre-RS-Brasil, E-mail: perez@enq.ufrgs.br

Introdução

A reforma a vapor de metano é o processo utilizado industrialmente para a produção de gás de síntese. A obtenção de hidrogênio puro através deste processo requer de etapas posteriores para a remoção de CO (reação de deslocamento do CO com água e reação de metanação). A obtenção de hidrogênio de alta pureza para o uso em células combustíveis não seria viável economicamente, portanto, por esta rota.

O craqueamento ou decomposição catalítica de metano produz hidrogênio puro isento de CO e, consequentemente, trata-se de uma rota interessante para a utilização em células combustíveis (1-3).

O objetivo deste trabalho é a preparação de catalisadores a base de níquel para o craqueamento de metano, visando a obtenção de hidrogênio puro.

Experimental

Preparação de Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação contínua a partir de solução de nitrato dos metais e carbonato de potássio como agente precipitante. A coprecipitação foi realizada sob agitação constante em um reator de mistura a 60 °C, mantendo-se o pH constante (8±0,1). O material precipitado foi mantido sob agitação durante uma hora, filtrado a vácuo e seco em estufa a 90°C. Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico com ar sintético (50 ml/min) a 600 °C por um período de 6 horas. Uma das amostras (Ni75/Al25) foi também submetida a diferentes temperaturas de calcinação (500, 600 e 700°C).

Atividade Catalítica

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados em um reator tubular de quartzo aquecido num forno elétrico. A vazão dos gases alimentados (nitrogênio e metano) foi controlada através de controladores de fluxo mássico. A análise dos produtos foi realizada, em linha, em um

cromatógrafo Varian 3600cx com uma coluna Porapak-Q, utilizando-se detector de condutividade térmica.

Para cada ensaio, as amostras foram previamente reduzidas *in situ* a 700 °C durante 2 horas, utilizando-se hidrogênio (20 ml/min) e nitrogênio (80 ml/min).

Resultados e Discussão

Foram utilizados catalisadores Ni/Al com diferentes teores de níquel. Estas amostras foram denominadas Ni33Al66, Ni50Al50, Ni66Al33, Ni75Al25 e Ni90Al10. Além disso, foram avaliadas também duas amostras contendo cobre (Cu22Ni44Al33 e Cu44Ni22Al33).

Os ensaios realizados com as amostras Ni/Al, contendo diferentes teores de níquel, são apresentados na Figura 1.

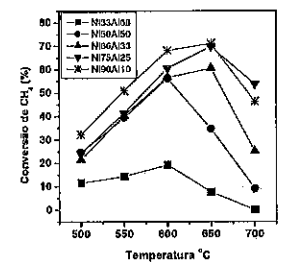


Figura 1. Conversão de metano em função da temperatura de reação para as amostras contendo diferentes teores de níquel.

Observa-se que a atividade dos catalisadores aumenta com o aumento de teor de níquel da amostra. Além disso, nota-se também que a atividade das amostras aumenta com a temperatura de reação até 600 °C. Acima desta temperatura ocorre uma diminuição da conversão de

metano, sendo mais intensa quanto menor o teor de níquel da amostra.

A diminuição da atividade com o aumento da temperatura de reação indicaria uma possível desativação do catalisador por sinterização das partículas de níquel metálico. Em função destes resultados, foram realizados ensaios com o catalisador Ni75Al25 submetido a diferentes temperaturas de calcinação, cujos resultados encontram-se na Figura 2.

Os resultados mostram que o aumento da temperatura de calcinação resulta numa melhor estabilidade do catalisador na reação a 700 °C. A diferença de atividade é mais significativa entre as amostras calcinadas a 500 e 600 °C. Para temperaturas de reação abaixo de 650 °C observa-se que a atividade das amostras praticamente independe da temperatura de calcinação.

Nota-se, no entanto, que apesar do aumento na temperatura de calcinação ocorre desativação para temperaturas de reação acima de 650 °C. Referências na literatura (2,3) indicam que esta desativação seria devida à encapsulação do metal ativo pelo carbono (amorfo ou grafite) formado em elevadas taxas de reação (em altas temperaturas), uma vez que a reação é endotérmica.

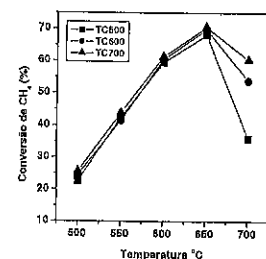


Figura 2. Conversão de metano em função da temperatura de reação para a amostra Ni75Al25 calcinada em diferentes temperaturas.

Os ensaios realizados com amostras Cu/Ni/Al, onde o níquel foi parcialmente substituído por cobre, são representados na Figura 3.

Observa-se que a substituição de níquel por cobre aumenta significativamente a atividade do catalisador e, também, melhora a estabilidade térmica do mesmo. A amostra com maior teor de níquel (Cu22Ni44Al33) resultou ser mais ativa e com maior estabilidade térmica do que a amostra Cu44Ni22Al33.

Embora o sistema Cu/Ni/Al tenha apresentado melhores propriedades catalíticas do que o sistema Ni/Al, nestes catalisadores (Cu/Ni/Al) foi observado um aumento da pressão no reator com a atividade, que não acontece com os catalisadores Ni/Al. O aumento da pressão no reator foi maior para o catalisador

Cu22Ni44Al33, indicando que quanto maior a atividade do catalisador (ou o teor de níquel), maior seria a queda de pressão. Estes resultados indicam também que o carbono formado no sistema Cu/Ni/Al tem morfologia diferente do carbono depositado nas amostras Ni/Al.

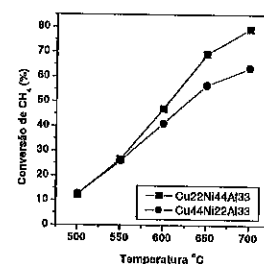


Figura 3. Conversão de metano em função da temperatura de reação para as amostras contendo cobre.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que pode-se obter um catalisador com propriedades adequadas para o craqueamento de metano, ajustando-se a composição do catalisador Cu/Ni/Al de modo a se obter um processo economicamente viável em termos de atividade e queda de pressão no reator.

Além disso, ensaios preliminares sobre regeneração indicam que a atividade pode ser recuperada através de tratamento térmico com ar. Portanto, a reação poderia ser conduzida num processo cíclico reação/regeneração.

Conclusões

A atividade para craqueamento de metano é proporcional ao teor de níquel do catalisador.

As amostras contendo Ni/Al sofrem desativação para temperaturas de reação acima de 600 °C. O aumento da temperatura de calcinação aumenta a estabilidade térmica destas amostras.

A substituição parcial de níquel por cobre melhora significativamente a atividade e estabilidade térmica do catalisador.

Referências Bibliográficas

1. Y. Ling; J. Chen; Y. Qin; L. Chan *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 1188.
2. N. Shah; D. Panjala; G. Huffman *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1528.
3. L. Piao; Y. Li; J. Chen; L. Chang; J. Lin *Catalysis Today*, **2002**, *74*, 145.

A		F	
Aguilar, D.H.	21	Fernandes, C.	41
Almeida, R.M.	17	Ferral-Torres, G.	9
Alt, B.D.R.	13	Ferreira, J.M.	1
Angel, G.D.	47	Fraga, M.A.	27, 43
Antunes, O.A.C.	39, 41	G	
Araujo, E.C.C.	23	Gomez, R.	21, 47
Arzaluz, M.G.	9	Gonçalves, N.S.	17
B		Gonzalez, W.A.	15
Bazante, A.	3	Greca, M.C.	43
Bitencourt, R.C.P.	5, 13	H	
Bokhimi, X.	21	Horn Jr, A.	39, 41
Borba, S.M.	17	J	
Borges, L.E.P.	15, 33	Jordão, E.	27
Braga, V.S.	25	L	
Braun, S.	45	Lachter, E.R.	11
Bueno, J.M.C.	23, 29, 31	Lam, Y.L.	13
C		Lau, L.Y.	1
Cabral, R.P.B.	7	Leocadio, I.C.L.	45
Camorin, V.L.L.	19	Liberatori, J.	29
Cardoso, M.J.B.	1	Lima-Neto, B.S.	35, 37
Carvalho, C.E.G.C.	15	Lira, H.L.	3
Carvalho, M.W.N.C.	7	Lopez, T.	21
Carvalho, N.M.F.	39	López-Pérez, L.	9
Castillo, S.	47	M	
D		Macedo, J.L.	25
Dias, J.A.C.	25	Manriquez, M.E.	21
Dias, S.C.L.	25	Mantilla-Ramírez, A.	9
Drago, V.	39, 41	Marcelio, N.R.	49
		Marques, C.M.P.	29

Matos, J.M.E. 37
Mattos, T.L.P. 13
Moran-Pineda, M. 47

N

Nascimento, G.P. 5
Nascimento, R.S.V. 11
Noda, L.K. 17
Noronha, F.B. 31

O

Ogando, D.R. 43
Oliveira, L.W. 15
Olsen, M.H. 41
Otz, E.P. 15

P

Parizotto, N.V. 29
Perez-Lopez, O.W. 49
Pinto, J.C. 5
Pires, A.C.G. 23

Q

Quintana, P. 21

R

Ramos, F.S. 33
Rios, S.P.O. 29
Rodrigues Jr, J.A. 11

Rodrigues, M.G.F. 3
Rosas, D.O. 19

S

Salomão, G.C. 41
Santana, S.A.A. 35
Santos, A.C.S.F. 31
Santos, M.S.F. 3
Santos, S.M. 27
Schmal, M. 13, 45
Seiceira, R.C. 11
Senger, A. 49
Silva, A.M. 27
Silva, C.L.Q. 7
Silva, C.L.T. 19
Silva, J.F.C. 11
Souza, I.N. 33

T

Torres, G. 47
Torres-Rodríguez, M. 9

V

Valentini, A. 17

Z

Zotin, J.L. 19



Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás

Av. Almirante Barroso, 52 / 26º andar • 20031-000 • Rio de Janeiro • Brasil
Tel: (55-21) 2532-1610 • Fax: (55-21) 2220-1596
Email: eventos@ibp.org.br • Website: www.ibp.org.br